

N° D'ORDRE : 98

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE VIDAL

Agrégé des Sciences Physiques.

- 1^{re} THÈSE.** — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES D'UN
CARBONATE DE CALCIUM NATUREL.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1949 devant la Commission d'examen.

MM. G. REBOUL.....	<i>Président.</i>
M. MOUSSERON....	} <i>Examineurs.</i>
J. GRANIER	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **VIDAL.**

Prénom : **Pierre.**

Date de la soutenance : 9 juin 1949.

Numéro d'ordre : 98.

VIDAL (Pierre). — Étude des propriétés semi-conductrices d'un carbonate de calcium naturel. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 53 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1949. N° 98.

VIDAL (Pierre). — Étude des propriétés semi-conductrices d'un carbonate de calcium naturel. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 53 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1949. N° 98.

VIDAL (Pierre). — Étude des propriétés semi-conductrices d'un carbonate de calcium naturel. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 53 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1949. N° 98.

VIDAL (Pierre). — Étude des propriétés semi-conductrices d'un carbonate de calcium naturel. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 53 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1949. N° 98.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE : 98

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE VIDAL

Agrégé des Sciences Physiques.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES D'UN
CARBONATE DE CALCIUM NATUREL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1949 devant la Commission d'examen.

MM. G. REBOUL..... *Président.*

M. MOUSSERON.... }
J. GRANIER } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen. . . . M. P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et de Biologie générale.

MM.

Professeurs honoraires { E. BATAILLON, R. JACQUES, J. PAVILLARD,
J. CABANNES, G. REBOUL, L. GAY.

Maître de Conférences honoraires : M. L. MAURY.

MM.

<i>Professeurs</i>	{	E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures.
		J. SOULA	Mathématiques pures.
		L. EMBERGER	Botanique.
		M. MOUSSERON	Chimie.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		CH. BOUHET	Physique.
		G. DENIZOT	Géologie.
		P. CHATELAIN	Minéralogie.
O. TUZET (Mlle)	Zoologie.		
J. GRANIER	Physique.		
G. CAUQUIL (Mlle)	Chimie.		

MM.

<i>Maîtres de Conférences</i>	{	P. DIVÉ	Mathématiques.
		J. TROCHAIN	Botanique coloniale.
		J. MOTTE	Botanique.
		P. VIELES	Chimie.
		A. VERGNOUX (Mlle)	Physique.



A MONSIEUR G. REBOUL

Membre correspondant de l'Institut,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES D'UN CARBONATE DE CALCIUM NATUREL

Par PIERRE VIDAL

Agrégé de l'Université.

SOMMAIRE. — Le mémoire est précédé par une *introduction* : c'est un historique de l'étude des semi-conducteurs qui donne un aperçu des propriétés les caractérisant. Le mémoire lui-même est une étude du carbonate de calcium naturel sous forme de craie. La craie provenant de carrière peu profonde a une conductibilité relativement grande; elle est souillée d'impuretés qui lui confèrent une polarisation spontanée, mise en évidence. La craie extraite d'une carrière profonde a une grande résistivité, elle est beaucoup plus pure que la précédente, n'a pas de polarisation spontanée; elle constitue un semi-conducteur normal dont les propriétés sont étudiées dans les chapitres suivants :

I. *Intensité du courant.* — L'intensité du courant sous tension constante décroît avec le temps et tend vers une limite pratiquement constante. La loi d'Ohm ne s'applique pas; dès que la tension atteint 300 volts, l'intensité croît beaucoup plus vite que la différence de potentiel appliquée.

II. *Répartition des potentiels.* — En régime limite apparaît une importante chute de tension à la cathode, tandis que celle produite à l'anode est négligeable. Le sectionnement de la craie et l'introduction d'électrodes intermédiaires modifient la répartition de la chute de tension cathodique, ce qui conduit à admettre que, des ions propres du carbonate de calcium, seuls sont mobiles les ions CO_3^{--} .

III. *Mobilité des ions.* — Une première méthode utilise la théorie de J. L. Eck (9) puis celle de A. Gemant (15), qui sont sommairement rappelées; la courbe des conductibilités-temps permet de déterminer la somme des mobilités initiales des ions. Une extension de cette méthode permet de suivre les variations de cette somme au cours d'une expérience, et, en particulier, de mesurer une conductibilité apparente limite que l'on montre devoir être la mobilité apparente des ions propres CO_3^{--} de la craie.

Une seconde méthode, préconisée par J. L. Eck, utilise le temps au bout duquel se produit le maximum d'un courant d'inversion anodique ou cathodique. Les résultats ainsi obtenus dans des mesures successives sont de plus en plus petits et tendent vers une limite du même ordre que celle de la méthode précédente; cette limite a la même signification phy-

sique que la précédente. Le passage du courant produit une modification structurale et une épuration du semi-conducteur.

IV. Le dernier chapitre traite deux conséquences de la distribution des potentiels : la barrière de tension cathodique fait, d'une part apparaître un pouvoir rectifiant ; d'autre part, une cathode formée par une grille métallique émet un rayonnement complexe de rayons X très mous.

Le pouvoir rectifiant est net entre électrodes symétriques tant que la barrière cathodique de potentiel reste élevée ; il existe aussi entre électrodes dissymétriques plaque-pointe.

Le rayonnement n'apparaît que pour des tensions supérieures à un seuil et croît ensuite rapidement avec la tension ; il varie comme l'intensité du courant qui traverse le semi-conducteur. Il est étudié avec un électromètre associé à une chambre d'ionisation ; sa longueur d'onde moyenne est déterminée grâce à son absorption par des écrans minces de celluloid et en utilisant la courbe expérimentale de F. Holweck (17).

Il y a production d'effluves lumineuses entre la craie et les mailles de la grille cathode ; une plaque photographique, même enveloppée de papier noir est impressionnée ; ce phénomène est alors attribué aux gaz radioactivés qui prennent naissance au voisinage immédiat de la cathode.

Toutes ces propriétés caractérisent le semi-conducteur normal.

Les résultats établis peuvent être utiles lors de la prospection électrique du sous-sol (terrains calcaires) et servir en géologie à déterminer l'origine ou la pollution d'un échantillon de craie (polarisation spontanée).

INTRODUCTION

HISTORIQUE

Cas des solides. — Dans l'étude des corps faiblement conducteurs, MM. G. Reboul (1), (2) et Bodin (3) ont caractérisé les propriétés des semi-conducteurs. Les corps tels que : papier, sels ou oxydes métalliques solides, placés entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel connue, sont parcourus par un courant électrique dont l'intensité décroît plus ou moins rapidement avec le temps et tend vers une limite qui n'est pas proportionnelle à la tension appliquée.

L'étude de la répartition des potentiels le long du semi-conducteur montre en général des chutes de potentiel aux électrodes pouvant atteindre des milliers de volts pour des tensions appliquées très élevées. Si, dans ces conditions, l'une des électrodes est constituée par une grille métallique, l'air au voisinage de celle-ci est ionisé. Cette ionisation est due à un rayonnement complexe formé de radiations très absorbables par l'air et aussi de rayons cathodiques ou anodiques suivant l'électrode envisagée.

Une étude détaillée des contacts entre semi-conducteur et électrodes a été faite par G. Déchène (4) dans les cas de l'oxyde de mercure,

du chlorure de plomb, etc.; ces corps étant sous forme de poudre comprimée. Les résistances de contact varient dans le même sens que la résistivité du semi-conducteur; elles s'établissent aussi en courant alternatif (5); les capacités de contact sont d'autant plus faibles que le semi-conducteur est plus résistant. Ainsi apparaît une analogie théorique entre le semi-conducteur muni d'électrodes et un condensateur présentant des fuites.

G. Déchène étudie aussi l'émission du rayonnement électromagnétique lié au phénomène précédent, il montre que cette émission varie avec le temps et la résistance du semi conducteur. Pour cet auteur le rayonnement prend naissance dans la couche d'air située contre le semi-conducteur et sous la grille électrode, dans une effluve (4), (7). Il vérifie aussi la complexité du rayonnement dont les longueurs d'onde seraient comprises entre une dizaine et quelques centaines d'angströms; résultats conformes à ceux qu'avaient antérieurement trouvés MM. G. Reboul et E. Bodin.

Cas des liquides. — M. Lafond (8) constate bien les mêmes phénomènes caractéristiques que dans les semi-conducteurs solides; il observe une chute de potentiel aux électrodes, mais elle est relativement faible et sans émission corrélative de rayonnement.

J. L. Eck (9) vérifie que pour une concentration ionique uniforme la décroissance du courant avec le temps est représentée par la relation (1), suggérée par M. G. Reboul (1) :

$$(1) \quad i - i_{\infty} = (i_0 - i_{\infty}) \cdot e^{-kt}$$

i_0 : intensité initiale; i_{∞} : intensité limite.

J. L. Eck établit cette relation en admettant que le courant est transporté par de gros ions, ce qui donne la signification physique du coefficient k (somme des mobilités des ions à un facteur près). Par des inversions de courant, il montre que les mobilités de l'anion et du cation sont sensiblement égales (acétone, nitrobenzène) et de l'ordre de quelques microns par seconde par volt/centimètre.

Tandis que les chutes de tension aux électrodes s'établissent rapidement dans le cas des poudres comprimées (4), elles n'apparaissent que progressivement dans le cas des liquides (8), (9), ce que J. L. Eck explique par la création de couches intermédiaires au voisinage des électrodes.

Comme dans le cas des solides, une élévation de température entraîne un accroissement de conductibilité, attribué à la fois à une augmentation de mobilité et à une création d'ions supplémentaires.

Enfin, l'hypothèse d'une purification électrique, émise par A. F. Joffé (10) dans le cas des solides, ne suffit pas pour expliquer les diverses particularités des semi-conducteurs.

Nature de la conductibilité. — Pour quelques solides cristallisés, la conductibilité est de nature électronique comme pour les métaux.

Pour les cristaux à structure ionique (beaucoup de sels) la conductibilité est de nature électrolytique (11). Les deux modes de conduction peuvent aussi coexister (10), (12). Dans les cas où la loi de Faraday se trouve confirmée, on peut conclure à la conductibilité ionique; si l'effet Hall a une certaine valeur, les électrons transportent du courant (10).

Dans beaucoup de cristaux semi-conducteurs, les ions d'un seul signe transportent seuls le courant; c'est l'ion métal pour AgBr, le chlore pour PbCl_2 , par exemple (11). On a vérifié (11), (6) que pour des cristaux de calcite, un seul des deux ions se déplace.

Pour les liquides (9), la conductibilité paraît due à un mécanisme intermédiaire entre ceux des électrolytes et des gaz.

BUT DE CE MÉMOIRE

Les roches naturelles, composées de sels et d'oxydes métalliques, doivent avoir les propriétés des semi-conducteurs. Après quelques essais préalables, la lave de Volvic, et surtout le carbonate de calcium sous forme de craie, ont révélé des propriétés intéressantes.

Le carbonate de calcium, sous forme de cristaux de calcite, est pratiquement un isolant. Comme tel il a été étudié notamment par A. F. Joffé (10) et ses collaborateurs. Ils se sont surtout intéressés à l'influence de la température sur la conductibilité.

Mes expériences ont été faites à la température ordinaire sur la craie de Champagne. D'après leurs propriétés électriques, les échantillons de craie peuvent être classés en deux catégories :

1° Ceux provenant d'une carrière peu profonde, exploitée pour les matériaux de construction (à Poix, Marne). Ils présentent un grain fin; légèrement jaunâtres, ils présentent parfois des stries grisâtres d'un grain plus dur. Cette craie est caractérisée par des impuretés qui lui confèrent une conductibilité relativement grande et le phénomène de polarisation spontanée.

2° D'une carrière profonde (à Cheppy, Marne), on extrait une roche recherchée par l'industrie pour sa pureté. Cette craie, bien homogène, est très blanche; sa résistivité électrique est bien plus grande que celle de la précédente; elle ne présente plus le phénomène de polarisation spontanée. Le but de ce travail sera de montrer qu'elle jouit des propriétés caractéristiques du semi-conducteur normal.

Mes recherches ont été faites au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Montpellier pendant les années 1945, 1946, 1947 et 1948. M. G. Reboul, professeur à la Faculté a mis à ma disposition le matériel expérimental et m'a guidé par ses précieux conseils. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements respectueux.

CHAPITRE PREMIER

 Polarisation naturelle et influence de la tension
sur l'intensité du courant.

Certains échantillons présentant une polarisation naturelle, nous sommes conduits à étudier ce phénomène que nous pourrions éliminer par la suite.

Phénomène de polarisation spontanée ou permanente. — Il suffit de placer un parallélépipède de craie impure (de Poix), entre deux électrodes identiques, reliées directement à un galvanomètre pour constater l'existence d'un courant spontané. Une presse appuie les électrodes contre la craie pour assurer un bon contact.

Dès qu'on ferme le circuit, un courant passe, il décroît avec le temps. Le phénomène a bien son origine dans la craie, car il se produit avec deux électrodes aussi identiques que possible, découpées dans une même plaque métallique. La nature des électrodes n'intervient pas, le phénomène reste le même que les électrodes soient en laiton, en nickel, en plomb ou en aluminium. Une dissymétrie des contacts électrode-craie ne doit pas non plus être mise en cause ; on le vérifie en collant des feuilles minces d'aluminium sur les faces de la craie au contact des électrodes.

Intensité et évolution du courant de dépolarisation. — Voici quelques résultats obtenus avec trois échantillons de même origine. La densité de courant i est exprimée en millimicroampères par centimètre carré, h est l'épaisseur de craie traversée par le courant :

		Temps : 10 sec	1 mn	2 mn	4 mn	10 mn	1 h	1 h 30
$h = 2$ cm.	i	0,5	0,4	0,4	0,26			
6,2 cm.	i	22,5	20,5	13				
2,5 cm.	i	1	1	1	1	1	0,5	0,5

Cette polarisation présente-t-elle la même intensité dans toutes les directions ? Un même bloc parallélépipédique a donné respectivement suivant les trois directions normales aux faces 1, 2 et 3 les résultats suivants :

		Temps : 10 sec	1 mn	2 mn	5 mn	9 mn	15 mn	30 mn	40 mn
1 : $h = 2,5$ cm.	i	72	72	82	96	96	86	86	76
2 : $h = 2,4$ cm.	i	1	1	1	»	0			
3 : $h = 3,4$ cm.	i	4	4	»	0				

Les données des trois lignes successives ne sont pas absolument comparables en raison de la succession des mesures vis-à-vis de l'évo-

lution de l'intensité du courant en fonction du temps. Quoi qu'il en soit, la polarisation est nettement plus accusée suivant la direction normale à la première face que suivant les deux autres. Il est donc permis d'en conclure l'anisotropie de la craie au point de vue de sa polarisation permanente.

D'autre part, tandis que le courant de dépolarisation est habituellement décroissant avec le temps, celui enregistré dans la première ligne du tableau précédent passe par un maximum. Celui-ci est peut-être imputable à l'arrivée d'un paquet d'ions sur une électrode. Il n'est pas rare en effet que le spot subisse une déviation brusque, à la suite de laquelle il reprend sa position primitive et continue son évolution régulière.

La lave de Volvic, roche poreuse, présente aussi le phénomène de polarisation spontanée.

Causes de cette polarisation. — Dans le « carottage électrique » employé par les prospecteurs Schlumberger (14), des phénomènes analogues apparaissent et sont dénommés « polarisation spontanée » ou « potentiels spontanés ». Ces prospecteurs attribuent le phénomène à deux causes principales, l'électrofiltration et l'effet de pile de concentration.

a) *Electrofiltration.* — L'expérience suivante met le phénomène en évidence. Le tube T, en matière isolante, rempli de sable humide, est fermé par deux bouchons isolants traversés chacun par un tube permettant d'établir une circulation d'eau. En l'absence de courant d'eau, le

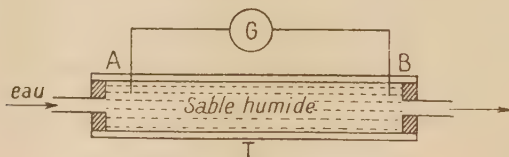


Fig. 1

millivoltmètre indique une tension V entre les sondes A et B. Dès qu'on fait circuler dans le tube de l'eau sous une pression de quelques kilogrammes/centimètre carré le voltmètre indique une tension V' . La différence $V' - V$ qui peut atteindre plusieurs dizaines de millivolts caractérise l'effet.

b) *Pile de concentration.* — Une différence de potentiel apparaît à la surface de séparation de deux solutions d'un même électrolyte à des concentrations différentes. Dans les forages, à l'aplomb des roches poreuses, la polarisation spontanée peut naître en raison de l'une ou l'autre de ces deux causes ; le prospecteur en déduit le niveau de ces roches.

Mais la craie que j'ai utilisée est sèche et les deux causes précédentes n'expliquent pas les résultats indiqués plus haut.

c) *Tribopolarisation*. — Les électrodes sont immobiles par rapport à la craie. On peut se demander cependant si le travail de taille et de dressage des faces de la roche ne fait pas apparaître des charges électriques à la surface par fracture de molécules. C'est peu vraisemblable, un courant dû à cette cause serait de très brève durée et pratiquement non décelable avec le dispositif utilisé. De plus, les échantillons de craie « pure », taillés et polis de la même façon, ne présentent pas de polarisation spontanée. J'ai vérifié directement que la tribopolarisation ne peut être mise en cause.

d) *Influence des impuretés*. — La craie présentant le phénomène de polarisation spontanée a une conductibilité supérieure à celle de la même craie préalablement « lavée », cette dernière étant plus conductrice que la craie « pure », comme nous le verrons plus loin. Il est naturel d'attribuer cette plus grande conductibilité à des ions étrangers au calcaire.

En immergeant la craie dans de l'eau distillée pendant 8 jours au cours desquels j'ai renouvelé le bain, j'ai « lavé » la craie. Au début de l'immersion un dégagement de bulles gazeuses prouve la porosité de la craie. Après séchage à l'air puis à l'étuve vers 40° C en présence d'anhydride phosphorique, la craie « lavée » ne présente plus de polarisation spontanée appréciable.

M. le Professeur Reboul m'a suggéré que les impuretés incriminées devaient être des ions NO_3^- ou NO_2^- qui auraient pris naissance dans les décharges électriques atmosphériques ou par nitrification dans la terre arable recouvrant la roche sous-jacente. L'analyse, même sommaire, des eaux de lavage montre en effet une notable proportion d'ions NO_3^- , puisqu'en milieu sulfurique, cette eau produit un dégagement de vapeurs nitreuses sur le cuivre.

Il suffit alors d'admettre une répartition hétérogène de ces ions pour expliquer la polarisation observée. Dans les parties superficielles de la roche, une concentration des ions étrangers plus grande que dans les parties profondes paraît normale ; une accumulation de ces ions peut aussi se produire dans les fissures de la craie et dans leur voisinage immédiat.

A l'appui de cette hypothèse, A. F. Joffé (10), (11) a pu faire traverser des cristaux de CO_3Ca par des ions NO_3^- ; une expérience directe la vérifie.

Production artificielle de la polarisation permanente. — Par sa face supérieure, un échantillon de craie « pure » ne présentant pas de polarisation spontanée, est imbibé d'une solution nitrique très étendue au moyen d'un tampon de papier-filtre. La face supérieure est attaquée par l'acide et présente des marbrures ; au cours de l'imbibition le liquide progresse de haut en bas, et sur les faces latérales verticales apparais-

sent deux à trois lignes grisâtres rappelant celles parfois visibles dans la craie impure. Le parallélépipède étant bien séché, sa face supérieure aplanie à nouveau, le phénomène de polarisation spontanée se manifeste entre deux électrodes placées respectivement contre les faces supérieure et inférieure de la craie.

Pour une épaisseur de 3,75 cm., la densité de courant (en $\text{m}\mu\text{A}/\text{cm}^2$) a pris les valeurs suivantes :

Temps . . .	5 secondes	15 secondes	4 minutes	...	36 minutes
i	15	10	6	...	0

Le courant de dépolarisation s'étant annulé, le circuit est laissé ouvert pendant une vingtaine d'heures au bout desquelles le courant de dépolarisation avait repris les valeurs :

Temps . . .	5 secondes	1 minute	4 minutes	6 minutes	...
i	10	6	6	5	...

C'est bien le phénomène observé avec la craie impure, ce qui justifie l'hypothèse proposée.

Mécanisme de la dépolarisation. — En circuit fermé, le courant de dépolarisation s'annule au bout d'un temps plus ou moins long. Il se manifeste à nouveau après repos du semi-conducteur, vraisemblablement par suite de la diffusion des ions ; c'est donc que le courant ne fait pas disparaître tous les ions étrangers.

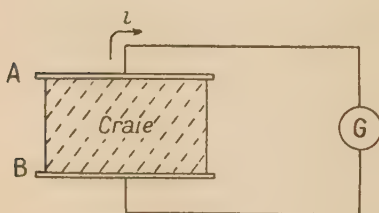


Fig. 2.

Le passage du courant est dû à un déplacement d'ions. Supposons le courant dirigé de B vers A dans le semi-conducteur ; les ions NO_3^- vont vers l'électrode B. Dans CO_3Ca , seul l'ion CO_3^{--} est mo-

bile (11), comme nous le verrons plus loin. Mais au déplacement réel des charges négatives dans un sens correspond un déplacement fictif des charges positives en sens inverse. Au voisinage des électrodes il apparaît des charges spatiales créant un champ de sens opposé à celui qui donnait naissance au courant de dépolarisation ; ce courant s'annule lorsque les champs précédents, opposés, sont égaux. Puis, le semi-conducteur étant laissé en circuit ouvert, la diffusion dans la masse des charges accumulées près des électrodes laisse réapparaître le champ de polarisation spontanée. Le courant de dépolarisation existe à nouveau en circuit fermé, et l'expérience montre que son intensité est plus faible que la première fois. On peut alors admettre qu'une

partie des impuretés a été éliminée par électrolyse, fait signalé par A. F. Joffé (12), sous le nom d'épuration électrique.

La craie est un semi-conducteur. — On peut caractériser un semi-conducteur par le fait que l'intensité du courant qui le traverse, quand il est soumis à une tension fixe, décroît avec le temps et atteint une limite.

Le volume de craie soumis au passage du courant est bien défini si on lui donne une forme de parallélépipède rectangle. Cependant

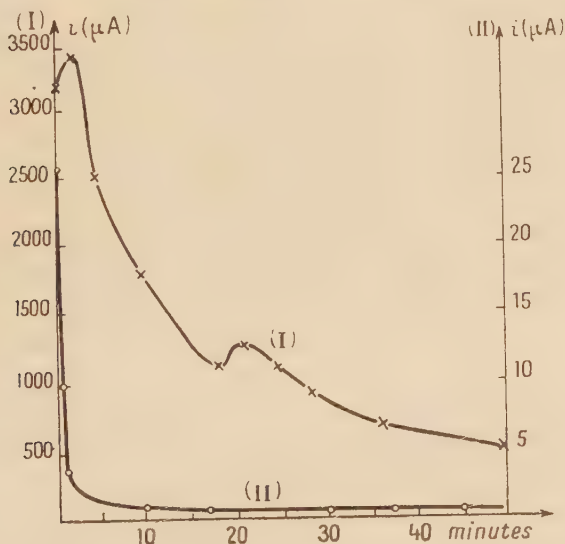


Fig. 3.

subsiste la difficulté relative au bon contact entre le solide et ses électrodes. Ces dernières sont appuyées sur la craie à l'aide d'une presse à vis dont le serrage n'est limité que par la résistance mécanique de la roche. L'expérience montre que pour des serrages faibles, l'intensité du courant est fonction croissante de la compression. Pour des serrages voisins de la limite permise, cette cause d'erreur diminue beaucoup. J'ai toujours utilisé la pression maxima en m'interdisant de la modifier en cours d'expérience. J'ai aussi employé des feuilles minces d'aluminium plaquées sur les faces intéressées de la roche et qui assurent un bon contact. Mais dans le cas de craie impure, ces feuilles sont altérées et font adhérer la roche à ses électrodes ; les électrodes nues, en plomb, sont alors préférables.

Le contact avec les électrodes est une des difficultés de l'étude des semi-conducteurs.

La craie impure donne des phénomènes complexes. — Dès le début, celle-ci se laisse traverser par des courants beaucoup plus intenses qu'un échantillon de craie lavée, provenant du même bloc et placé dans les mêmes conditions. La courbe représentant la décroissance de l'intensité du courant en fonction du temps est régulière dans le second cas, tandis que dans le premier elle présente des fluctuations imputables à l'arrivée de « paquets » d'ions aux électrodes.

La figure 3 permet la comparaison :

L'échantillon naturel impur (courbe I) ($S = 7 \text{ cm}^2$; $h = 4,9 \text{ cm}$) est parcouru par un courant d'intensité initiale $3\,200 \mu\text{A}$ qui décroît à près de $500 \mu\text{A}$ en 50 minutes, en présentant un premier maximum après 3 minutes et un maximum secondaire après 20 minutes.

L'échantillon lavé (courbe II) $S = 7,8 \text{ cm}^2$; $h = 7,7 \text{ cm}$.) est parcouru par un courant 100 fois plus faible environ; il décroît de $25 \mu\text{A}$ à $1 \mu\text{A}$ en une dizaine de minutes, puis à partir de la quinzième minute, conserve une valeur sensiblement constante de $0,8 \mu\text{A}$.

La craie lavée apparaît ainsi comme un semi-conducteur plus normal et de plus grande résistivité électrique que la craie naturelle impure.

Comparaison des trois types de craie : impure, lavée, pure.

Conductibilité électrique. — En supposant que l'on puisse appliquer la loi d'Ohm aux semi-conducteurs, on peut calculer des conductibilités apparentes qui permettent la comparaison.

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{l}.$$

V est la tension appliquée aux électrodes, I l'intensité du courant, S la surface de contact d'une électrode, l l'épaisseur de la craie.

La nature des électrodes est sans influence sur cette résistivité. L'état hygrométrique de la craie (et de l'air), ainsi que la température ambiante, apportent des perturbations qui pratiquement restent faibles devant les écarts qui séparent chaque type de craie. Plus gênante est la variation de cette résistivité avec la durée de passage du courant, notamment au premier essai d'une craie nouvelle où le semi-conducteur semble se former à sa fonction et présente parfois des anomalies qui disparaissent par la suite; c'est ainsi que la résistivité présente parfois un maximum ou minimum relatifs. Lorsque le fait se présente la valeur correspondante est représentée par ρ_m tandis que ρ_0 et ρ_∞ sont les résistivités initiale et limite.

Dans la première colonne du tableau suivant, les valeurs de la résistivité en mégohms-centimètre, correspondent à un certain sens du cou-

rant, tandis que celles de la seconde sont relatives au sens inverse, mesurée après repos du semi-conducteur. Ce sont les résultats des deux premières mesures faites sur chaque échantillon ; nous verrons en effet que la résistivité limite croît au cours des essais successifs.

	En mégohm-cm.			En mégohm-cm.		
	Sens : $\rightarrow$			Sens : $\leftarrow$		
	ρ_0	ρ_m	ρ_∞	ρ_0	ρ_m	ρ_∞
Craie impure . .	0,37	0,38	1,17	0,3	»	7
Craie « lavée » .	3,2	»	30	0,8	»	31,3
Craie « pure » .	26,3	»	1 190	218	»	2 950
Craie « pure » .	110	105	2 330	(inversion non faite)		

La résistivité limite de la craie pure atteint plusieurs milliers de mégohms-centimètre ; elle n'est que de quelques dizaines de cette unité pour la craie « lavée », et enfin reste inférieure à 10 M Ω -cm. pour la craie impure possédant la polarisation spontanée.

Un point commun à tous ces échantillons est l'anisotropie électrique : la résistivité dépend du sens du courant dans la roche. Avec des échantillons cubiques, j'ai cherché à déterminer les directions respectives des maxima et des minima de la résistivité : les vecteurs représentatifs ne sont pas portés exactement par la même droite, leur angle est cependant voisin de 180°.

La lave de Volvic donne des perturbations analogues à celles de la craie impure et possède une conductibilité du même ordre de grandeur ; elle est aussi anisotrope au point de vue électrique.

Variation lente de la résistivité limite. Altération des électrodes.

a) *Craie impure.* — Au cours des expériences successives on constate une augmentation de la résistivité limite. En exprimant ces résistivités en mégohms-centimètre, un échantillon après 5 jours de passage du courant a donné la valeur 1,17 ; après diverses expériences, au bout d'un mois, la valeur atteignait 5. L'épuration électrique peut être invoquée ; elle est encore mise en évidence par la forte adhérence des électrodes de plomb au morceau de craie. Ces électrodes portaient des taches brunes (PbO₂) et leur séparation de la craie entraîne la rupture de celle-ci suivant des surfaces à peu près réglées, normales aux électrodes.

b) *Craie « lavée ».* — Elle provient de la même roche que l'échantillon précédent. La résistivité limite passe de 31,3 M Ω -cm. (courant pendant 4 jours) à 67,5 M Ω -cm. (même durée de passage) après 17 jours d'expérimentations diverses.

Les électrodes de plomb font corps avec le semi-conducteur malgré l'interposition de feuilles minces d'aluminium. Ces dernières sont fortement altérées, des parcelles restent adhérentes au plomb, d'autres à la craie dont les surfaces de contact sont devenues brillantes. L'échantillon se brise dans le même sens que dans le cas précédent.

c) *Craie « pure »*. — Il y a encore augmentation de la résistivité limite; deux mesures à 12 jours d'intervalle ont donné successivement 2 330, puis 3 780 M Ω -cm.

Mais cette fois, les électrodes n'adhèrent plus à la craie; il n'y a pas d'altération visible, ni sur les électrodes, ni sur le semi-conducteur. Cependant, après plusieurs mois d'expériences sur ce type de craie, les électrodes de nickel poli utilisé avaient leur éclat légèrement atténué par quelques « piqûres » comme en auraient fait des coups d'épingle. Je n'ai rien observé sur le plomb, plus terne.

Nous sommes en présence du semi-conducteur normal qui, seul, sera étudié dans ce qui suit.

Le semi-conducteur normal. — *Variation de l'intensité du courant avec le temps sous tension fixe.* — Pour rendre comparables les mesures faites avec divers échantillons, il est commode de considérer le quotient E de la tension appliquée par l'épaisseur du semi-conducteur; on peut appeler aussi ce quotient champ directeur et on l'exprime en volts par centimètre.

Dans le cas habituel de mes expériences, une tension de 80 volts crée un champ directeur de 13 à 16 V/cm. et les variations de l'intensité du courant en fonction du temps sont représentées par la figure 4a, qui se rapporte à un échantillon de craie pure pour $E = 16$ V/cm.

La courbe (i) montre que le courant de valeur initiale $i_0 = 4,07 \mu A$ décroît de moins en moins vite avec le temps, atteignant $1,95 \mu A$ en 10 minutes, puis, en 5 jours, la valeur limite pratiquement constante $i_\infty = 0,16 \mu A$ qui n'est que $1/25$ du courant initial. Pour pouvoir représenter le phénomène dans son ensemble, il faudrait utiliser des coordonnées logarithmiques pour le temps; en général, ce sont les variations pendant les premières heures qui nous intéressent, nous utilisons alors la courbe ($\log i$, fig. 4a), représentant: $\log i = f(t)$.

L'intensité limite, de valeur pratiquement constante, n'est atteinte, en général, qu'après plusieurs jours de passage du courant.

Avec des champs directeurs moins grands, le phénomène conserve son allure; la décroissance de l'intensité du courant est moins rapide.

Dans le cas de champs très faibles, le phénomène peut être différent; ainsi, avec un champ de 0,75 V/cm. (électrodes d'aluminium), lors du premier passage du courant dans un échantillon de craie lavée, la valeur initiale $i_0 = 4,4 \mu A$ a augmenté jusqu'à $33 \mu A$ en 4 heures, diminuant ensuite jusqu'à $18,9 \mu A$ après 19 heures. J'ai toujours appliqué une tension suffisante pour obtenir la décroissance caractéristique du courant représentée par la figure 4a.

Influence d'une interruption de courant. — a) *Cas d'une courte interruption.* — Si on interrompt le passage du courant pendant une dizaine de minutes, lorsqu'on le rétablit son intensité est supérieure à celle qu'il avait auparavant. Cette intensité décroît plus rapidement que

dans l'expérience interrompue, pour revenir en 2 ou 3 minutes à la valeur qu'elle aurait atteinte si l'interruption n'avait pas eu lieu ; la décroissance se poursuit ensuite suivant le schéma (fig. 4a).

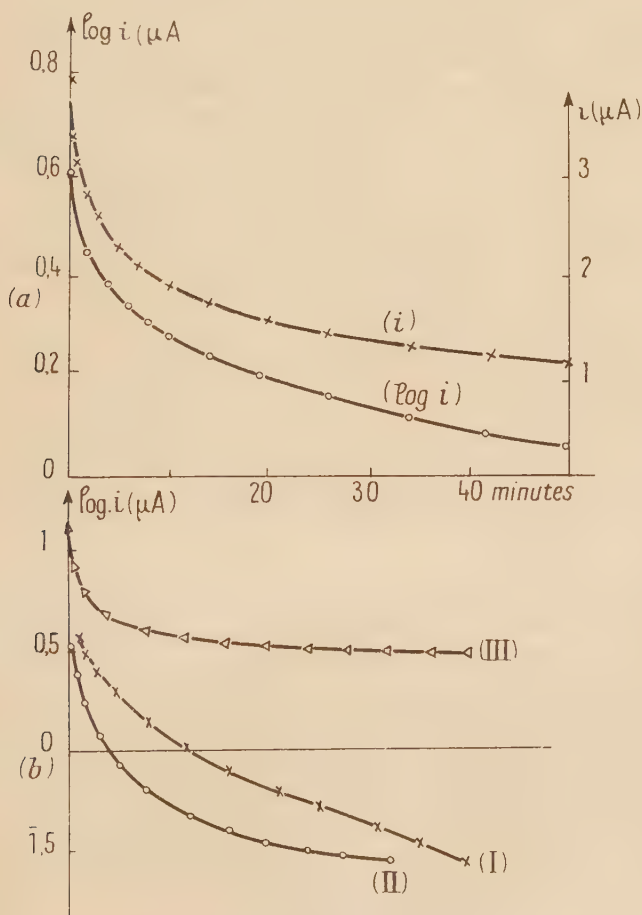


Fig. 4.

b) *Cas d'une longue interruption.* — Après avoir laissé le semi-conducteur longtemps au repos, on construit une nouvelle courbe des variations de l'intensité en fonction du temps. La figure 4b indique les résultats obtenus avec de la craie pure pour un champ de 15 V/cm., entre électrodes de nickel.

La courbe I correspond au premier passage du courant : $i_0 = 4,1 \mu\text{A}$ et $i_\infty = 0,43 \mu\text{A}$ au bout de 6 jours.

Après diverses expériences, la courbe II représente la nouvelle variation : $i_0 = 3,55 \mu\text{A}$; $i_\infty = 0,09 \mu\text{A}$ (6 jours). On voit que la concavité de la courbe s'est accrue.

L'échantillon étant alors laissé au repos pendant 8 semaines, une nouvelle mesure a donné la courbe III : $i_0 = 14,7 \mu\text{A}$; $i_\infty = 0,3 \mu\text{A}$ (28 heures). La concavité de cette dernière courbe est bien plus accusée que celle des précédentes ; l'intensité initiale du courant est plus importante qu'avant l'interruption et décroît aussi plus rapidement pendant les premières minutes. Il semble donc qu'à la suite de la mise en service du semi-conducteur, le repos permette la naissance d'ions nouveaux, nombreux et particulièrement mobiles. Cette mobilité accrue des ions est probablement due à une modification interne du semi-conducteur, conséquence du passage antérieur du courant, ou bien à une variation de l'état hygroscopique de la craie.

Cette évolution du semi-conducteur rend impossible la reproduction exacte d'une expérience antérieure ; c'est encore une difficulté de l'étude des semi-conducteurs.

Inversion. — a) *Inversion globale.* — L'intensité limite étant atteinte pour un certain sens du courant, on inverse les polarités des électrodes. Dans ces expériences, au phénomène proprement dit de l'inversion, viennent se superposer les effets dus à l'anisotropie électrique de la craie.

Comme dans les liquides (g), le courant d'inversion présente en général un maximum. Dans la craie, il se produit au bout d'un temps très court ; il n'est plus décelable au galvanomètre si ce temps est inférieur à 2 ou 3 secondes après la fermeture du circuit. C'est pourquoi certaines de mes courbes n'indiquent pas ce maximum.

Non seulement les courants initiaux directs et d'inversion ont des valeurs différentes, mais il en est aussi de même des courants limites, ces derniers étant régis par l'anisotropie du semi-conducteur.

Il est instructif de sectionner le semi-conducteur en trois parties (fig. 8) et d'introduire deux électrodes intermédiaires, créant ainsi trois compartiments, anodique, médian ou intermédiaire, et cathodique. Le courant limite étant atteint pour l'ensemble, quels seront les caractères des courants d'inversion dans chaque compartiment ?

b) *Inversion médiane.* — Ce courant d'inversion ne présente pas en général de maximum décelable au galvanomètre. Le plus souvent (fig. 5, courbe I) la courbe $\log i = f(t)$ ressemble à celle du courant direct.

c) *Inversions anodique et cathodique.* — Dans ces deux cas les maximums sont le plus souvent observables au galvanomètre. Sur la figure 5, les courbes II et III représentent respectivement les variations des courants d'inversion anodique et cathodique. Le maximum est net pour l'inversion anodique, il est plus aplati dans l'autre cas, il en résulte que

le temps au bout duquel se produit le maximum cathodique est assez mal défini.

Les courants initiaux d'inversion sont plus importants dans le compartiment anodique que dans le cathodique ; il en est souvent de même pour les courants limites. Cependant pour ces derniers, l'ordre de grandeur peut être renversé, c'est le cas de la figure 5. L'anisotropie électrique du semi-conducteur intervient probablement pour modifier la valeur du courant limite ; son effet peut être additif ou soustractif suivant le sens du courant direct dans l'échantillon. On verra plus loin,

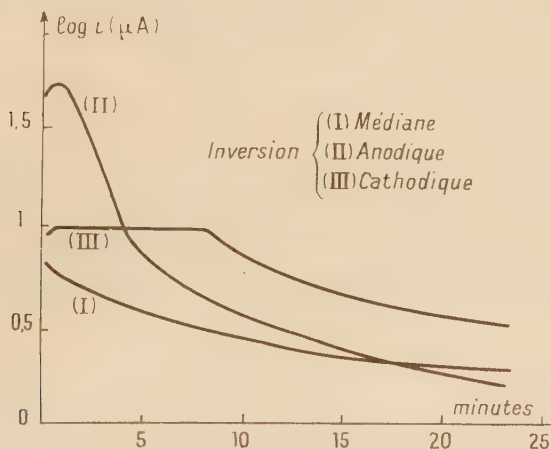


Fig. 5.

à propos de la détermination des mobilités, l'interprétation de ces phénomènes.

Voici pour un autre échantillon les valeurs des courants d'inversion, mesurées après 50 minutes, dans des expériences successives, faites à une semaine d'intervalle pendant laquelle circulait le courant direct entre les électrodes extrêmes 1 et 4 :

Sens du courant direct entre 1 et 4	Courants d'inversion, après 50 minutes, exprimés en micro-ampères		Différence $i_a - i_c$
	Anodique i_a	Cathodique i_c	
1 (+) → 4 (—)	1,3	0,45	0,85
1 (+) → 4 (—)	1,23	0,8	0,43
4 (+) → 1 (—)	1,88	1,16	0,72
4 (+) → 1 (—)	1,08	0,7	0,32
Courant limite pour un autre échantillon	0,5	0,04	0,46

On voit que le courant anodique reste supérieur au courant cathodique malgré l'anisotropie de la craie dont l'effet paraît renversé entre les deux premières et les deux secondes lignes du tableau. Mêmes résultats pour le dernier échantillon. Les valeurs numériques obtenues dans les expériences successives montrent une évolution du semi-conducteur dans le sens d'une augmentation de sa résistivité, tandis que l'anisotropie électrique s'atténue.

Influence d'un courant antérieur sur le courant limite. — L'intensité du courant limite décroît lentement lorsque le semi-conducteur est laissé continuellement sous tension constante. Voici les valeurs fournies par un échantillon à des intervalles d'une semaine alors qu'il restait soumis à un champ continu de 14 V/cm.

Temps	7 jours	14 jours	21 jours	28 jours
i_{∞} en microampères . .	0,43	0,17	0,11	0,09

Il y a augmentation progressive de la résistivité qui semble pouvoir influencer le sens de l'anisotropie primitive du semi-conducteur. C'est ce qui pourrait expliquer les valeurs des courants limites d'un autre échantillon, mesurées encore à une semaine d'intervalle, sous un champ de 13 V/cm. appliqué tantôt dans un sens, tantôt en sens inverse :

Sens du courant	→	→	←	←	→
i_{∞} en microampères . . .	0,24	0,034	0,124	0,045	0,092

On voit dans les quatre premières mesures se superposer à l'effet d'anisotropie une diminution progressive du courant limite. Mais la dernière valeur correspond à une résistivité plus faible que la mesure 2, antérieure et correspondant au même sens du courant ; l'effet d'anisotropie de la craie semble s'être renversé.

Il se produit aussi un phénomène analogue à celui observé après une interruption prolongée du courant, à savoir une augmentation de la concavité de la courbe $\log i = f(t)$.

Influence du champ sur l'intensité du courant. — Lorsqu'on applique à un échantillon de craie des tensions de plus en plus grandes, le courant qui le parcourt devient de plus en plus intense. En raison de la variation de l'intensité avec le temps il faut attendre à chaque mesure que le courant soit devenu à peu près constant pour que les expériences soient sensiblement reproductibles dans des conditions hygroscopiques analogues. Ayant atteint la tension de 900 volts par paliers croissants successifs de 75 volts, j'ai répété les mesures par paliers identiques décroissants ; les valeurs obtenues sont pratiquement les mêmes dans les deux cas. Les résultats sont indiqués par la figure 6.

Au début, l'intensité est sensiblement proportionnelle à la tension

jusqu'à 300 volts, puis la courbe s'incurve et, dès 600 volts, l'intensité croît très rapidement avec la tension. Résultats conformes à ceux observés pour d'autres semi-conducteurs (1), (4).

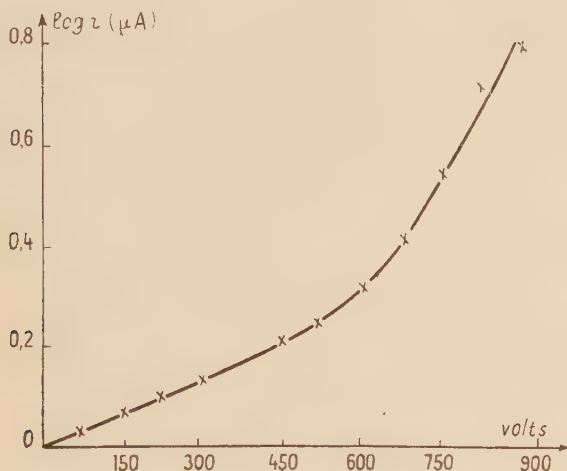


Fig. 6.

Remarque. — Lorsque l'air est humide, la craie devient plus hygroscopique et par suite plus conductrice ; il est difficile d'établir une relation nette entre les deux phénomènes car les variations de l'état hygroscopique de la craie doivent présenter un certain retard sur les variations de l'humidité atmosphérique.

CHAPITRE II

Répartition des potentiels dans le semi-conducteur.

Cas général. — La répartition des potentiels dans un semi-conducteur est caractérisée par les discontinuités qui apparaissent au voisinage de chaque électrode (1), (4), (7) et qui sont plus ou moins importantes. Le schéma général est représenté par la ligne en pointillé ABCD de la figure 7. Dans le cas de la craie, lorsque le courant limite est atteint, la chute de tension DK dans le semi-conducteur est relativement faible, la majeure partie de la différence de potentiel appliquée étant absorbée par la discontinuité cathodique KA, tandis qu'à l'anode la chute de tension est insignifiante. Par exemple, pour une différence

de potentiel de 72 volts appliquée aux électrodes, la chute cathodique atteint 70 volts. La discontinuité cathodique a donc une importance particulièrement grande dans le cas de la craie (courbe en traits enlevés, fig. 7).

Cas du semi-conducteur sectionné ; électrodes intermédiaires. —

Un parallélépipède est sectionné en trois pour avoir, de part et d'autre du compartiment médian, des tranches anodique et cathodique. Outre les électrodes extrêmes E_1 et E_4 , les deux autres électrodes libres E_3 et E_2 séparent les tranches ; des sondes S_1 , S_2 , etc., permettent de mesurer les potentiels le long d'une face normale aux électrodes (fig. 8). Les sondes les plus voisines des électrodes n'en sont distantes que d'un millimètre.

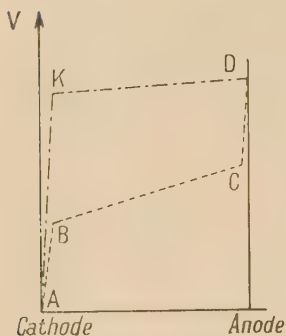


Fig. 7.

Une expérience, en prenant E_1 anode et E_4 cathode, permet de rechercher les perturbations introduites dans la répartition habituelle par les électrodes « en l'air » E_2 et E_3 . La figure 9a représente la répartition observée en courant limite.

Pratiquement, pas de chute anodique ; le potentiel décroît régulièrement de E_1 (64 V) à la sonde S'_3 (62 V). La chute cathodique se trouve presque également répartie au voisinage des électrodes E_3 (isolée) et E_4 (cathode).

Dans les tranches anodique et médiane, la différence de potentiel de E_1 à S'_3 étant 2 volts, le champ moyen est $2 : 4,52 = 0,44$ V/cm. Dans le compartiment cathodique, la différence de potentiel de E_3 à S_4 est 5 volts, et le champ $5 : 1,1 = 4,5$ V/cm., soit dix fois plus grand que dans le reste du semi-conducteur.

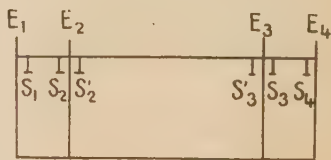


Fig. 8.

On peut expliquer cette répartition si les ions CO_3^{--} transportent seuls le courant. Ces ions viennent se décharger sur l'anode qui, par suite, ne présente pas de polarisation. De proche en proche, ces ions ont été finalement prélevés dans le compartiment cathodique où ils deviennent moins nombreux que dans le reste du semi-conducteur, d'où un champ électrique beaucoup plus élevé (dix fois) dans cette région. Les chutes de tension élevées, 26 volts à gauche de E_3 , 31 volts à gauche de E_4 , peuvent s'expliquer par la présence de charges positives fixes, libérées par le départ des anions. L'électrode intermédiaire E_3 doit être perméable aux charges, mais non aux particules

matérielles CO_3 , par suite, ces dernières doivent s'accumuler sur la face droite de cette électrode, tandis qu'au voisinage de la face gauche de cette même électrode de nouveaux ions CO_3^{--} doivent être prélevés. Ainsi s'explique simplement la répartition signalée.

Inversion cathodique. — La répartition précédente étant obtenue, que va-t-il se passer si l'on inverse le champ directeur entre E_3 et E_4 dans la tranche cathodique?

L'électrode E_3 étant mise au sol, des charges négatives viennent rapidement neutraliser les charges positives fixes à son contact, et la chute de potentiel entre les électrodes E_1 et E_3 qui était de

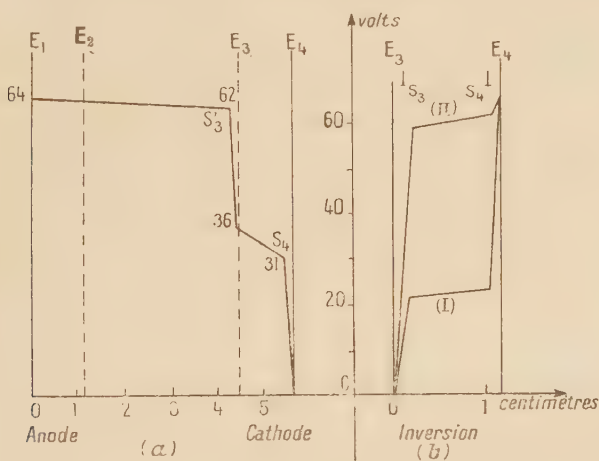


Fig. 9.

$(64 - 36) = 28$ volts tombe à 1,5 volt. Portons maintenant l'électrode E_4 (ancienne cathode) au potentiel + 64 volts ; les anions se déplacent de E_3 vers E_4 . Le courant d'inversion présente un maximum presque instantané, et après 10 minutes la nouvelle répartition des potentiels est représentée par la courbe I de la figure 9b : la discontinuité cathodique de tension s'accroît sur E_3 , tandis que la discontinuité antérieure sur E_4 va en diminuant et tend vers zéro avec le temps. En effet, après 100 minutes la répartition est représentée par la courbe II (fig. 9b). Voici les valeurs numériques correspondantes :

	E_3	S_3	S_4	E_4
(I) 10 minutes. . . .	0 volt	22 volts	23 volts	64 volts
(II) 100 minutes . . .	0 »	59 »	61 »	64 »

Après ces 100 minutes, les électrodes E_1 et E_2 , qui étaient restées isolées, sont au même potentiel (zéro) que E_3 . L'échantillon est ensuite

laissé en circuit ouvert pendant une dizaine de jours pour permettre la diffusion des ions ; on vérifie alors que les quatre électrodes et les sondes sont toutes à un même potentiel à moins d'un demi-volt près.

Corrélation entre l'accroissement de la discontinuité cathodique et la diminution de l'intensité du courant avec le temps. — Après la diffusion précédente, j'ai appliqué une différence de potentiel de 82 volts entre l'anode E_1 et la cathode E_4 et mesuré simultanément l'intensité du courant et la chute de tension entre la sonde S_4 et la cathode E_4 . La courbe I de la figure 10 représente la décroissance du courant : $\log i = f(t)$. Les accroissements simultanés de la disconti-

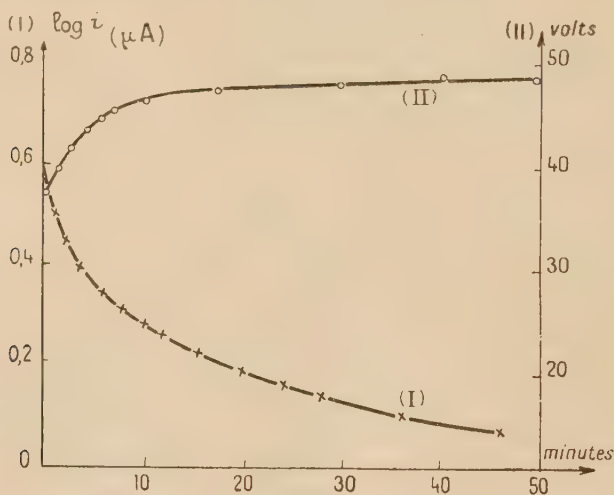


Fig. 10.

nuité cathodique en fonction du temps sont représentés par la courbe II, mais il s'agit de la chute de tension à la cathode E_4 uniquement, or nous avons vu (fig. 9a) qu'une chute presque égale se produit à l'électrode isolée voisine E_3 , la courbe II ne représente donc qu'un peu plus de la moitié de la discontinuité de potentiel aux électrodes.

La figure 10 n'en montre pas moins la corrélation entre l'accroissement de tension cathodique et la décroissance du courant. On peut dire que la diminution de l'intensité est due à un accroissement de la résistivité du semi-conducteur qui dépend à la fois (4) de la diminution de la concentration des charges, par suite de la formation de couche double à la cathode, et de la diminution de la mobilité des charges résiduelles comme nous le verrons plus loin.

Influence du sectionnement sur la répartition des potentiels. — On peut se demander si, indépendamment de l'action des électrodes

intercalaires, le sectionnement du semi-conducteur modifie la répartition des potentiels.

Sur un nouvel échantillon sectionné comme le précédent (fig. 8) mais dépourvu des électrodes intercalaires E_2 et E_3 , le courant limite étant atteint après 30 heures, la cathode étant au sol et l'anode à + 72 volts, la répartition en volts était la suivante :

Sondes.	. . .	E_1	S_1	S_2	S'_2	S'_3	S_3	S_4	E_4
Volts	. . .	72	71,7	71,5	71,5	71	70,2	70,2	0

On voit que la simple coupure entre S'_3 et S_3 ne provoque qu'une chute de tension négligeable (0,8 volt) devant la chute cathodique (70 volts). Comme on pouvait le prévoir, la perturbation enregistrée sur la figure 9a doit être attribuée à la présence de l'électrode E_3 qui arrêtaient les particules matérielles, puisqu'en son absence nous retrouvons pratiquement le cas du semi-conducteur d'une seule pièce.

Hypothèse sur la conductibilité de la craie. — La craie, congrégat de micro cristaux, peut se ranger dans la classification de A. F. Joffé (12) parmi les semi-conducteurs à réseaux ioniques qu'il caractérise par les propriétés suivantes : conductibilité électrolytique de l'ordre de 10^{-15} mho ; formation sous l'action des rayons X ou de la lumière ultra-violette d'atomes neutres ou d'insertions colloïdales qui produiraient l'effet photoélectrique.

Dans la craie le courant est transporté par des ions tous de même signe, les ions CO_3^{--} d'après ce que nous avons vu précédemment. La conductibilité que j'ai mesurée, de l'ordre de 10^{-10} mho, est supérieure à celle qu'indique A. F. Joffé. C'est probablement en raison de traces d'humidité et surtout à cause de sa porosité que la craie a une conductibilité accrue par la présence d'air inclus, en accord avec les observations de Déchène (4) sur les poudres plus ou moins comprimées.

Le transport du courant par les ions négatifs CO_3^{--} explique bien les phénomènes observés et ne paraît pas incompatible avec la stabilité de l'édifice cristallin. Considérons un parallélépipède de craie placé entre une anode A et une cathode C, entre lesquelles existe une tension V. Les ions CO_3^{--} mobiles, qui sont au voisinage de l'anode, viennent se décharger sur A ; les anions quittent ainsi l'édifice cristallin dans une couche très mince, qui peut avoir une épaisseur d'ordre monomoléculaire. Dans cette couche, les charges positives fixes libérées vont être neutralisées par de nouveaux ions CO_3^{--} (et éventuellement par des électrons et des ions OH^-) provenant de la couche adjacente plus profonde. Ainsi, les charges positives sont libérées de plus en plus loin de l'anode et finalement s'accumulent près de la cathode en charges spatiales qui produisent la chute de potentiel cathodique observée. Ces charges positives immobiles ne peuvent se décharger sur la cathode, elles conservent les places fixes qu'elles occupaient dans

l'édifice cristallin, aux déformations locales près. Dans tout le reste du semi-conducteur, le réseau ionique CO_3Ca se reconstitue à mesure que passe le courant par substitution d'ions CO_3^{--} provenant du voisinage de la cathode à ceux qui sont allés progressivement se décharger sur l'anode.

Les ions disponibles au voisinage de la cathode deviennent de moins en moins nombreux, et ainsi diminue l'intensité du courant tandis que s'accroît la discontinuité de tension cathodique. Cependant le courant limite n'est pas nul, on peut alors invoquer une ionisation dans la masse du semi-conducteur (sous l'action des rayons cosmiques par exemple). Il est possible aussi que l'humidité intervienne, comme l'a signalé J. L. Eck (9), par les ions H^+ et OH^- , qui ne laisseraient pas de traces sur les électrodes.

L'épaisseur de la couche où se produit la chute de tension cathodique dans le carbonate de calcium est évaluée à 1,5 micron d'après plusieurs auteurs (6), (11), (12). Sauf donc dans cette couche très mince, soumise à un champ très élevé et où s'accumulent les charges positives, tout le reste du semi-conducteur, soumis à un champ faible à ses molécules complètes et l'édifice cristallin est stable. Le même processus permet aussi d'expliquer le passage des ions NO_3^- à travers CO_3Ca si les ions NO_3^- peuvent se substituer partiellement et temporairement à des ions CO_3^{--} lors de leur cheminement à travers le semi-conducteur (cas de l'expérience sur la calcite, signalée par E. Darmon (11)).

CHAPITRE III

Mobilité des ions.

Première méthode. Variation de l'intensité avec le temps. — Les courbes obtenues en portant le temps en abscisses et en ordonnées $\log(i - i_\infty)$, i étant l'intensité instantanée, i_∞ l'intensité limite, ont toujours la même forme; l'une d'elles est reproduite sur la figure 11. Pour celle-ci, le courant décroît de 5,9 μA à 0,8 μA en 80 minutes et atteint après 6 jours la valeur limite 0,07 μA . On observe une décroissance rapide et rectiligne pendant les premiers instants, puis, après une concavité marquée, la courbe devient presque rectiligne, la pente faible. On sait que M. G. Reboul a proposé de représenter la décroissance du courant par la relation (I) :

$$(I) \quad i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) \cdot e^{-kt}$$

où i_0 est l'intensité initiale. D'après cette relation, fondamentale pour l'étude des semi-conducteurs, la courbe précédente serait une droite

pour une valeur constante de k . Comme l'ont remarqué Lafond (8) puis J. L. Eck (9) dans le cas des liquides, la courbe s'écarte de sa forme rectiligne primitive d'autant plus vite que le champ est plus élevé.

La relation (I) permet de comparer les divers résultats expérimentaux. Nous allons voir comment, de la courbe précédente (fig. 11) ou d'autres qui en dérivent, on parvient à déterminer les valeurs des mobilités des ions dans un semi-conducteur ionique.

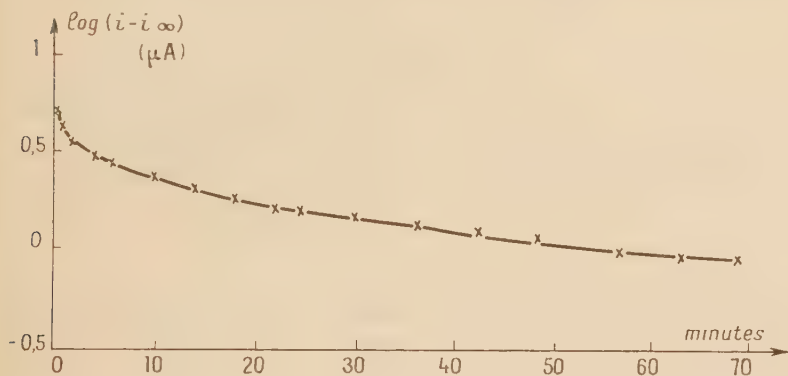


Fig. 11.

Méthode de J. L. Eck pour les liquides (9). — Cet auteur admet que dans le nitrobenzène et l'acétone le courant est dû au déplacement de gros ions multimoléculaires caractérisés par une faible mobilité (de quelques microns par seconde dans un champ d'un volt par centimètre). La conductibilité serait comparable à celle des gaz, à la vitesse des ions près. Dans les liquides étudiés par J. L. Eck, les chutes de tension aux électrodes, de l'ordre du volt, sont assez faibles pour que cet auteur n'en tienne pas compte dans l'établissement théorique de la formule fondamentale. Il explique la diminution de l'intensité du courant avec le temps en admettant que le nombre des ions qui prennent naissance à chaque instant est inférieur au nombre des ions entraînés par le courant au début ; la concentration ionique va donc en diminuant et le courant limite est atteint lorsque les ions sont entraînés par le courant au fur et à mesure de leur production.

J. L. Eck calcule l'intensité du courant par la formule de Kohlrausch ; pour le régime variable, la variation instantanée d'intensité à travers une surface plane d'aire S , parallèle aux électrodes est :

$$di = (dn_1 v_1 + dn_2 v_2) \cdot q \cdot S$$

où dn_1 et dn_2 sont les variations de concentration ionique, v_1 et v_2 les vitesses des ions de chaque signe dont la charge commune est q ,

au signe près. Les variations de concentration sont ensuite évaluées en considérant les mouvements des ions dans une couche de section S et d'épaisseur dx , par des considérations de continuité. Puis, désignant par m le nombre de paires d'ions qui prennent naissance par unité de volume à chaque seconde, et en admettant que la concentration des charges reste uniforme, il arrive à la relation intégrable :

$$\frac{di}{dt} = -(v_1 + v_2) \frac{i}{l} + m(v_1 + v_2)qS$$

où l est la distance séparant les électrodes.

En posant $i_\infty = mqsSl$ en accord avec l'hypothèse de la création des ions et $k = (v_1 + v_2)/l$, la solution de cette équation est la relation (I). En désignant par k_1 et k_2 les mobilités propres des ions de chaque signe, et par V_0 la différence de potentiel appliquée aux électrodes, la relation (I) s'écrit :

$$(I \text{ bis}) \quad i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) \cdot e^{-\frac{k_1 + k_2}{l} V_0 t}$$

Le coefficient angulaire de la tangente à l'origine de la courbe $\log(i - i_\infty) = f(t)$ permet donc le calcul de la somme des mobilités ioniques.

Pratiquement, on obtient les mêmes résultats à l'origine en utilisant la méthode de A. Gemant.

Méthodes de A. Gemant (13). — Elle a été établie pour le calcul des mobilités dans les liquides isolants (huiles pour transformateurs) à partir des courbes représentant les variations de la conductibilité avec le temps. Gemant attribue surtout la diminution de l'intensité du courant à l'accumulation des ions au voisinage des électrodes, or dans la craie ce phénomène est important à la cathode.

Les ions accumulés près des électrodes peuvent, soit se décharger (CO_3^{--} dans la craie), soit persister comme particules chargées (Ca^{++} pour la craie). Dans l'établissement des équations de contrôle à partir des courbes courant-temps, on doit tenir compte de cette accumulation d'ions près des électrodes qui cause de deux façons la décroissance de la conductibilité avec le temps : l'une est la diminution de la concentration des ions mobiles jusqu'à ce que soit atteint l'intensité limite ; l'autre est la diminution du champ directeur réel auquel sont soumis les ions mobiles dans le semi-conducteur, par suite de l'apparition de chute de tension aux électrodes (cathode pour la craie).

Equation générale de A. Gemant. — Considérons un semi-conducteur d'épaisseur l dont la section au contact des électrodes est $S = 1 \text{ cm}^2$. L'ensemble présente des analogies marquées avec un condensateur ayant des fuites ; le cas a été étudié par Déchène (7).

Désignons par $A_0 = 1/R_0$ la conductance initiale de cette cellule. A_0 est la somme de deux termes.

L'un A est une conductance variable, correspondant à la diminution de la concentration des charges au sein du semi-conducteur, tant par neutralisation sur les électrodes pour les autres. L'autre A_{∞} est la conductance finale, pratiquement constante et correspondant au régime du courant limite pour lequel le nombre des charges transportées est égal au nombre des ions qui prennent naissance. Nous retrouvons ici une des hypothèses de J. L. Eck ; A. Gemant attribue ce dernier terme à la dissociation ionique partielle du semi-conducteur.

On peut donc poser à l'origine :

$$(II) \quad A_0 = A + A_{\infty}.$$

Après un temps t secondes d'application de la tension V_0 aux électrodes, la conductance a diminué, sa valeur est devenue $(A_t + A_{\infty})$, A_t représentant à l'instant t la valeur de la conductance variable A . Une partie des charges s'est alors accumulée en couche double au voisinage des électrodes, constituant un condensateur de capacité C sous la tension V_c . La charge de la couche double, CV_c , a été empruntée au semi-conducteur qui, de ce fait, a subi une perte de concentration de charge CV_c/l , ce qui entraîne, en désignant par m la mobilité moyenne des charges mobiles, la perte de conductibilité spécifique $m.C.V_c/l$, soit une perte de conductance $m.C.V_c/l^2$. La conductance variable A_t peut alors être représentée à l'instant t par :

$$(III) \quad A_t = A - mCV_c/l^2 = A - bCV_c$$

en posant $b = m/l^2$.

Ceci suppose que le restant des ions est toujours redistribué uniformément par diffusion, ce qui n'est qu'approximatif. Cette hypothèse est acceptable pour la craie si l'on admet que les ions CO_3^{--} se déplacent de proche en proche dans le réseau ionique.

La capacité de la couche double est alors telle que :

$$C \frac{dV_c}{dt} = (A - bCV_c)(V_0 - V_c)$$

soit, en posant $V = V_0 - V_c$ et $\beta = \frac{A}{C} - bV_0$:

$$-\frac{dV}{dt} = \beta V + bV^2$$

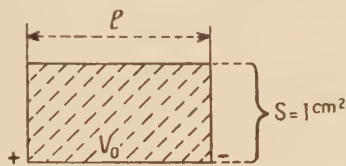


Fig. 12.

qui a pour solution :

$$(IV) \quad V = \frac{(A - bCV_0)V_0 \cdot e^{-\beta t}}{A - bCV_0 \cdot e^{-\beta t}}.$$

Le courant a pour intensité à l'instant t : $i = V(A_t + A_\infty)$.

En désignant par A'_t la conductance apparente à l'instant t qui seule est directement mesurable, il vient :

$$A'_t = \frac{i}{V_0} = \frac{V}{V_0} (A_t + A_\infty).$$

En portant dans cette relation la valeur de V donnée par (IV) et en tenant compte de (II), on obtient l'équation générale des conductances :

$$(V) \quad A'_t = \frac{A(A - bCV_0)(A_0 - bCV_0) e^{-\beta t} - A_\infty(A - bCV_0)bCV_0 \cdot e^{-2\beta t}}{(A - bCV_0 \cdot e^{-\beta t})^2}.$$

Discussion et vérifications. — 1° Pour $t = 0$, on retrouve $A'_t = A_0$.
A l'origine, conductances apparente et vraie ont même valeur.

2° Pour t infiniment grand, deux cas à distinguer :

$$a) \quad \beta \geq 0 \quad \text{ou} \quad A/bC \geq V_0.$$

A/bC représente le maximum de tension de la couche double. En particulier $V_0 = A/bC$ correspond au cas où toutes les charges sont arrêtées dans cette couche double ; tous les ions contribuant à A_0 ont quitté le semi-conducteur, alors $A'_t = 0$ ou $A'_\infty = 0$. Si aucun ion nouveau ne prend naissance, on a aussi $A_\infty = 0$, c'est le cas des isolants.

$$b) \quad \beta < 0 \quad \text{ou} \quad V_0 > A/bC.$$

Les termes exponentiels deviennent infiniment grands et la limite A'_∞ de A'_t est :

$$A'_\infty = \frac{A_\infty}{V_0} (V_0 - A/bC)$$

ce qui est en accord avec le fait que la quantité entre parenthèses représente la chute de potentiel finale, réelle, à travers le semi-conducteur ; c'est le cas typique des semi-conducteurs.

Formes particulières de l'équation générale (V). — 1° Dans le cas où A/bC , qui représente le maximum de V_c , est plus grand que la tension appliquée V_0 , si on peut poser $\beta \simeq A/C$ l'équation se simplifie et devient :

$$A'_t = A_0 \cdot e^{-\frac{A}{C}t} \quad \text{ou} \quad \sigma' = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{A}{C}t}$$

en passant aux conductibilités spécifiques $\sigma' = A'_t \cdot l$.

Le facteur essentiel de l'opération physique revient à charger le condensateur de capacité C (par cm^2) à travers la résistance $R = 1/A$ du semi-conducteur (par cm^2 de section).

2° Dans le cas des semi-conducteurs, si A/bC est assez faible devant V_0 pour que l'on puisse négliger A devant bCV_0 et poser $\beta \simeq -bV_0$, l'équation (V) devient, en tenant compte de (II) et de la valeur de b :

$$A'_t - A_x = (A_0 - A_x) \cdot e^{-\frac{m}{l^2} V_0 t}$$

ou, en termes de conductibilité spécifique :

$$(VI) \quad \sigma'_t - \sigma_\infty = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \cdot e^{-\frac{m}{l^2} V_0 t}$$

Sous une forme un peu différente, nous retrouvons l'équation fondamentale (I).

Dans le cas où la chute de tension aux électrodes est négligeable, les conductibilités apparentes (accentuées) se confondent avec les conductibilités réelles (non accentuées) et l'équation (VI) devient la transposition de (*I bis*).

Calcul des mobilités dans le cas de la craie. — En toute rigueur, c'est la relation générale (V) qu'il faudrait appliquer à la craie qui est à la limite des semi-conducteurs ioniques et des isolants.

D'une part, l'équation (V) n'est pratiquement pas utilisable parce que nous ignorons la valeur précise de b et par suite celle de β que nous savons seulement être négative et voisine de zéro lorsque t devient très grand.

D'autre part, la première forme particulière de (V) s'applique aux isolants et ne contient pas de terme dépendant de la mobilité m .

Reste alors à tenter d'utiliser la relation (VI), au moins au début du passage du courant, tant que la chute de tension au voisinage des électrodes n'est pas trop importante.

L'expérience permet de calculer σ'_0 , conductibilité apparente initiale qui s'identifie à la conductibilité initiale réelle σ_0 et aussi la conductibilité limite apparente σ'_∞ d'où l'on déduit la conductibilité limite réelle : $\sigma_\infty = \sigma'_\infty \cdot V_0/V$ (V étant la tension finale vraie dans le semi-conducteur).

Apparaît encore une difficulté à laquelle on pouvait s'attendre : σ_∞ ainsi calculée est de l'ordre de grandeur de σ_0 . Si $\sigma_\infty \geq \sigma_0$, le calcul par la relation (VI) devient encore impossible ; c'est ce qui arrive pour certaines de nos expériences. Le calcul paraît possible dans les cas où $b = m/l^2$ n'est pas trop petit (échantillons courts). En effet, si σ_0 est du même ordre de grandeur que σ_∞ , il en est de même pour A_0 et A_∞ et par suite $A = A_0 - A_\infty$ est petit et l'on se trouve dans le cas $V_0 > A/bC$ puisque C est important, pourvu que b ne soit pas trop petit.

Pour les cas où le calcul est possible, il est commode, en passant aux logarithmes vulgaires pour le calcul pratique de la somme m des mobilités, de donner à l'équation (VI) la forme :

$$(VII) \quad m = 2,3 \frac{l^2}{V_0} \cdot \frac{1}{t} \log \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma' - \sigma_\infty}.$$

Le calcul de σ_0 se fait à partir de i_0 obtenu par extrapolation à $t=0$ sur la courbe $i=f(t)$ qui est rectiligne pendant les premières secondes. V_0 étant la tension appliquée, on a, avec des notations évidentes :

$$\sigma_0 = \sigma'_0 = \frac{i_0}{V_0} \cdot S \quad \sigma' = \frac{i}{V_0} \cdot S \quad \sigma_\infty = \sigma'_\infty \frac{V_0}{V}.$$

V est la tension vraie dans le semi-conducteur. Dans nos expériences : $V_0 = 80$ volts et en régime limite $V = 2$ volts, donc $\sigma_\infty = 40\sigma'_\infty$. Ce calcul

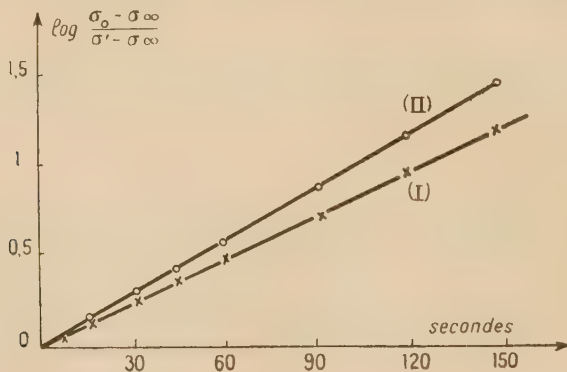


Fig. 13.

manque de précision en raison de la grande importance de la valeur de V qu'on ne peut mesurer très exactement. La valeur 40, environ, du rapport V_0/V dans la craie fait que σ_∞ est toujours voisin de σ_0 ce qui limite à de faibles valeurs du temps t la portion de courbe $\log (\sigma_0 - \sigma_\infty) / (\sigma' - \sigma_\infty) = f(t)$ utilisable dans le calcul de m ; le plus souvent, ce temps est limité à une trentaine de secondes et il en résulte encore une imprécision sur la valeur du coefficient angulaire de la courbe.

La figure 13 représente deux cas où la construction de la courbe a été possible pour une durée de 150 secondes.

Un échantillon de 5,30 cm. de longueur, sous la tension $V_0 = 76$ volts a fourni la courbe I de coefficient angulaire $1,2/150$ d'où on déduit : $m = 0,0069$ cm./seconde $= 69 \mu$ /seconde par volt/centimètre.

La courbe II correspond à un autre échantillon de 5,5 cm. de lon-

gueur sous $V_0 = 85$ volts ; son coefficient angulaire est $1,45/150$, d'où : $m = 79 \mu/\text{seconde}$ par volt/centimètre.

Pour des échantillons différents, les résultats donnés par la relation (VII) sont aussi concordants qu'on pouvait le souhaiter. On voit aussi que la fonction envisagée est représentée par une droite au début du phénomène, ce qui facilite le calcul et justifie la théorie.

Essai d'extension. — Pour étendre le domaine d'application de la relation (VII), nous allons maintenant l'utiliser en substituant aux conductibilités vraies σ les conductibilités apparentes σ' , ce qui revient à ne pas faire la correction de chute de tension cathodique. Pour éviter la confusion avec les mobilités réelles m calculées précédemment, nous appellerons mobilités apparentes et désignerons par m' les valeurs calculées par la relation modifiée :

$$(VII \text{ bis}) \quad m' = 2,3 \frac{l^2}{V_0} \cdot \frac{1}{t} \log \frac{\sigma_0 - \sigma'_\infty}{\sigma' - \sigma'_\infty}.$$

C'est aussi une façon d'employer la relation (I *bis*) des courants, établie par J. L. Eck. Nous avons ici l'avantage de pouvoir faire sur σ'_∞ une

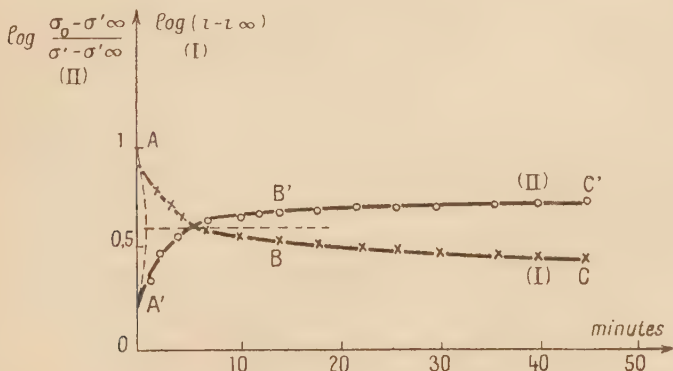


Fig. 14.

légère correction en tenant compte de la faible diminution de tension que subit la batterie fournissant V_0 lorsque le courant limite est atteint après plusieurs jours ; la relation (I *bis*) ne permet pas cette correction.

Avec l'échantillon ayant donné la courbe I de la figure 13, après un repos de 8 semaines, nous avons fait d'autres mesures qui sont résumées par la figure 14.

La tension V_0 entre électrodes de nickel était de 80 volts au début ; le courant limite a été pratiquement atteint en 28 heures et la tension appliquée était alors tombée à 72 volts, d'où une correction sur σ'_∞ .

Le coefficient angulaire à l'origine de la courbe I des intensités est en

grandeur le même que celui de la courbe II des conductibilités (tangentes à l'origine en pointillé). Ces deux courbes donnent la même mobilité apparente à l'origine soit :

$$m' = 0,0066 \text{ cm./seconde} \quad \text{ou} \quad 66 \text{ } \mu\text{/seconde par volt/centimètre.}$$

L'application de la relation (VII *bis*) donne des valeurs m' un peu plus petites que les valeurs m de la relation (VII). On voit cependant que les ordres de grandeur sont respectés puisque dans le cas de l'échantillon considéré les valeurs trouvées sont :

$$m' = 66 \text{ } \mu\text{/seconde} \quad \text{et} \quad m = 69 \text{ } \mu\text{/seconde.}$$

L'avantage de la relation (VII *bis*) est d'utiliser la courbe en conductibilité apparente que l'on peut toujours construire pour toute la durée de l'expérience, ce qui nous permettra de suivre les variations de la mobilité m' avec le temps.

Quelques remarques s'imposent au préalable.

Comparons les courbes I et II de la figure 14. Elles paraissent bien symétriques dans les régions AB et A'B' qui correspondent aux premières minutes. Mais, comme nous l'avons déjà remarqué, la courbe I, des intensités, présente dans la partie BC une légère convexité vers le bas, tandis que la courbe II, des conductibilités, devient rectiligne dans sa partie terminale B'C'; son coefficient angulaire devient donc constant. Cette rectification provient de la correction de tension sur σ'_x .

Etude de la courbe en conductibilités apparentes. — Recherchons la signification géométrique de m' sur la courbe en conductibilités apparentes qui affecte toujours la forme OABC de la figure 15.

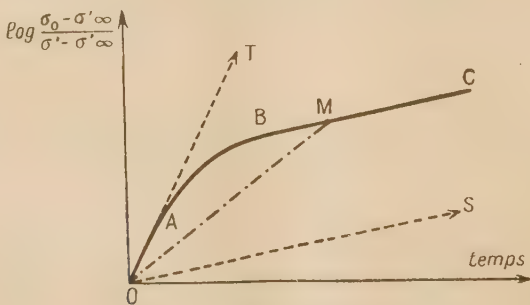


Fig. 15.

Une première partie rectiligne OA, correspond à une durée d'une trentaine de secondes pour laquelle est souvent possible la construction de la courbe en conductibilités réelles; elle est suivie d'une partie courbe AB qui fait transition avec la seconde branche rectiligne BC du graphique.

Une corde telle que OM a pour coefficient angulaire :

$$\alpha = \frac{1}{l} \log \frac{\sigma_0 - \sigma'_r}{\sigma'_r - \sigma'_y}$$

c'est au facteur constant près $2,3.l^2/V_0$ la valeur moyenne de la somme m' des mobilités apparentes des ions d'après (VII bis).

Pour $t=0$, la corde OM devient la tangente à l'origine OT, ce qui correspond à la plus grande valeur de m' , donc aux plus grandes mobilités. Puis m' diminue et tend progressivement vers une limite qui correspond au coefficient angulaire de la partie rectiligne terminale BC dont la direction asymptotique est OS.

Ceci est en accord avec une remarque déjà faite par J. L. Eck : les ions les plus rapides s'éliminent les premiers au sein du semi-conducteur. Dans le cas de la craie où seuls les ions CO_3^{--} sont censés transporter le courant, il faut admettre des mobilités différentes, ce qui conduit à envisager une complexité des transporteurs de charges.

La grande valeur initiale de la mobilité m' conduit à supposer que des électrons, qui auraient pris naissance au sein du semi-conducteur, participent au transport du courant ; ils s'élimineraient assez vite, les uns atteignant les électrodes, d'autres pouvant être retenus par les charges positives fixes qui apparaissent progressivement dans le semi-conducteur.

Le chemin réellement parcouru par les charges peut aussi être assez différent de la ligne droite joignant les électrodes : les charges peuvent, d'une part, suivre une trajectoire non rectiligne, d'autre part, elles peuvent, chemin faisant, se fixer en un point d'une particule matérielle qui, par un autre point, libère une charge équivalente à celle qu'elle vient de recevoir. Dans le premier cas le chemin réel est allongé, tandis qu'il est raccourci dans le second.

En résumé, les valeurs de m' ne représentent qu'une moyenne statistique de la somme des mobilités apparentes à un instant donné.

Schématisons les indications que l'on peut tirer de la courbe : $\log (\sigma_0 - \sigma'_\infty)/(\sigma'_r - \sigma'_\infty) = f(t)$.

Dans le cas du premier passage du courant on obtient la courbe de la figure 16a à laquelle on peut faire correspondre le diagramme théorique 16b. Il est composé de deux droites OM et MN, prolongements des parties rectilignes OB et CD de la courbe expérimentale OBCD, et qui se coupent en M.

On peut ainsi considérer deux régimes limites (initial et final) et envisager théoriquement le phénomène de la façon suivante : depuis l'origine jusqu'à l'instant $\mathfrak{S}$, la droite OM représente le régime initial durant lequel les ions circulent sans que la couche double prenne naissance ; à l'instant $\mathfrak{S}$ (abscisse de M), les couches doubles sont supposées se former instantanément, prenant leurs valeurs définitives. Après cet

instant, c'est le régime final, la droite représentative MN donne alors par sa pente la mobilité apparente finale des charges.

Dans la courbe pratique (fig. 16a) la partie courbe BC correspond à l'établissement progressif de la couche double cathodique. Le rappro-

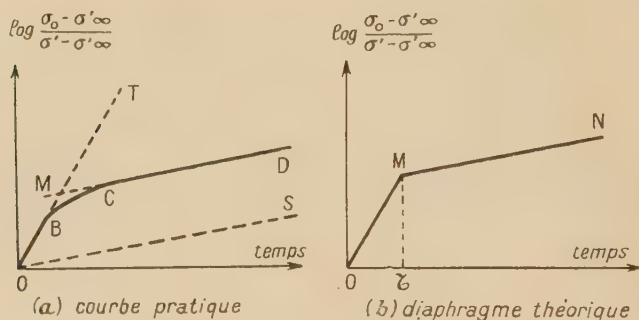


Fig. 16.

chement des courbes $i = f(t)$ et $V_c = f(t)$ de la figure 10, vient à l'appui de ce point de vue.

Envisageons maintenant le cas d'une inversion cathodique de cou-

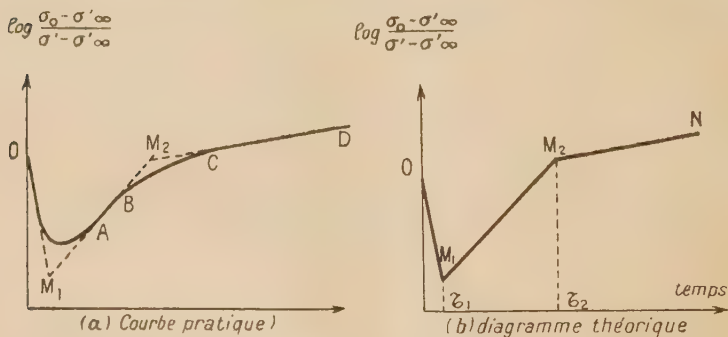


Fig. 17.

rant. On sait que ce courant passe par un maximum, corrélativement, la courbe des conductibilités apparentes (fig. 17a) débute par une chute brusque, puis se raccorde progressivement à une branche ABCD, analogue à celle de la figure 16a.

On peut schématiser cette courbe en prolongeant les parties rectilignes par des portions de droites. On obtient ainsi le diagramme OM₁M₂N

de la figure 17*b*. La droite descendante OM_1 représente la disparition progressive de la couche double produite par l'expérience précédente ; cette couche n'existe plus au temps $\mathfrak{T}_1$. Le semi-conducteur se retrouve alors dans son état primitif et la portion restante M_1M_2N du diagramme est analogue au schéma 16*b* et a la même signification.

La courbe réelle (fig. 17*a*) indique, par sa courbure OA , que, si la disparition de la couche double initiale a bien lieu dans le temps $\mathfrak{T}_1$, corrélativement, et avant même que cette couche ait disparu de l'ancienne cathode, une autre couche semblable commence à s'édifier à la nouvelle cathode (cf. : fig. 9*b*).

Sur le diagramme 17*b* la droite M_1M_2 correspond à la partie rectiligne écourtée AB . Mais M_1M_2 n'est pas complètement assimilable à la portion OM du diagramme 16*b* ; M_1M_2 ne donne plus la mobilité initiale des ions, mais une mobilité apparente déjà diminuée par un commencement d'édification de la nouvelle chute de tension cathodique. Les valeurs des mobilités calculées sur la pente de M_1M_2 seront systématiquement plus faibles que les mobilités initiales données par les courbes (fig. 16) de courant direct. C'est bien ce que vérifie l'expérience.

Par contre, à la partie finale M_2N (fig. 17*b*) du diagramme correspond bien la mobilité apparente limite des ions qui circulent dans le semi-conducteur en sens inverse de celui correspondant au courant primitif, la mobilité limite de ces derniers étant donnée par la pente de MN (fig. 16*b*). Ces deux limites sont en général un peu différentes, ce qui est en accord avec l'anisotropie électrique du semi-conducteur craie.

Résultats expérimentaux. Mobilités initiales et mobilités finales.

— La courbe des conductibilités (fig. 16) présente deux directions rectilignes, celle de la tangente à l'origine OT et la direction asymptotique OS auxquelles correspondent deux valeurs extrêmes de m' , soient : m'_0 valeur initiale, grande, pour la tangente OT ; m'_∞ valeur finale plus petite, pour la direction OS . La somme m' des mobilités apparentes évolue de l'une à l'autre de ces limites au cours du temps.

Nous avons vu (fig. 4) que les courbes $\log i = f(t)$ se modifient avec le temps, sous l'effet des courants antérieurs, en augmentant leur concavité vers le haut. Corrélativement, les courbes $\log (\sigma_0 - \sigma'_\infty)/(\sigma' - \sigma'_\infty) = f(t)$ accroissent leur convexité vers le haut, ce qui a pour conséquence un élargissement du champ de variations de m' ; m'_0 prenant des valeurs de plus en plus grandes et m'_∞ des valeurs de plus en plus petites.

La figure 18 représente l'évolution des formes de ces courbes pour un même sens du courant dans l'échantillon n° 14. Les courbes sont numérotées dans leur ordre chronologique. Les courbes I et II d'une part, puis III et IV d'autre part, sont presque confondues, cependant les directions de leurs tangentes à l'origine diffèrent légèrement, ainsi que leurs directions asymptotiques, ce qui fournit des limites un peu différentes pour les mobilités :

Les courbes I, II, III, IV ont été construites à une semaine d'intervalle, le semi-conducteur étant maintenu sous tension et soumis entre temps à des inversions de courant. La courbe V, tracée après un repos de 8 semaines du semi-conducteur, a sa convexité vers le haut plus accusée que les précédentes.

Chacune de ces courbes permet le calcul des maximums m'_0 et des minimums m'_∞ de la somme des mobilités apparentes moyennes. Dans le tableau suivant nous donnons ces valeurs en microns par seconde

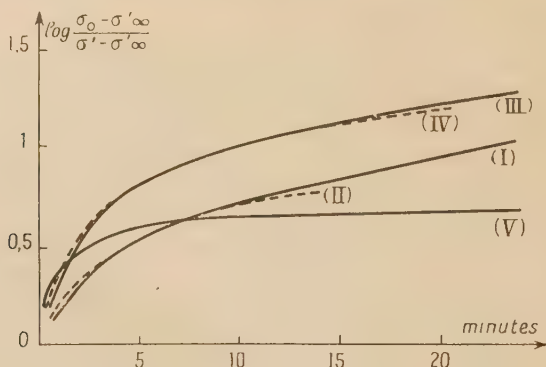


Fig. 18.

dans un champ d'un volt par centimètre, et aussi les résultats pour un autre échantillon.

	Dates	Courbe	m'_0 en μ /sec.	m'_∞ en μ /sec.
Ech. n° 14.	16 oct.	I	27,5	3,2
	24 oct.	II	38	3,2
	31 oct.	III	46	2,5
	7 nov.	IV	51	2,5
	8 janv.	V	66	0,14
Ech. n° 15.	14 nov.		38	1,5
	28 nov.		88	1,2

Ces nombres montrent que le vieillissement du semi-conducteur et le passage du courant produisent un élargissement des limites des mobilités.

La même méthode peut être appliquée aux courbes des courants d'inversion dans les compartiments anodique et cathodique (fig. 8). Rappelons que la limite supérieure donnée par la pente de M_1M_2 (fig. 17b) ne représente pas le maximum de la somme des mobilités puisqu'elle ne correspond pas à l'origine de la courbe. Nous désigne-

rons par m'_1 cette valeur plus petite que m'_0 . Voici les valeurs obtenues pour les échantillons précédents :

	Date		Compartiment E_1E_2 ou E_3E_4	
			m'_1 en $\mu/\text{sec.}$	m'_∞ en $\mu/\text{sec.}$
Ech. n° 14 . .	23 oct.	anodique	1,45	0,15
	13 nov.	anodique	0,45	0,045
	30 oct.	cathodique	0,22	0,06
Ech. n° 15 . .	20 nov.	cathodique	0,4	0,03
	27 nov.	anodique	1,5	0,04

Les valeurs finales m'_∞ diffèrent de celles du premier tableau en raison de l'anisotropie du semi-conducteur. De plus, pour le compartiment cathodique, l'état ionique du semi-conducteur se trouve altéré, au moins au début, par la chute cathodique de tension. Les valeurs plus petites de m'_∞ dans le second tableau s'expliquent aussi par le fait que le champ directeur atteint 70 V/cm. dans les compartiments extrêmes (2^e tableau) tandis qu'il reste de l'ordre de 14 V/cm. dans le cas du premier tableau ; la concentration en ions diminue donc plus rapidement dans le cas du second tableau que dans celui du premier.

Remarques. — Les valeurs relativement grandes de m'_0 font soupçonner la présence d'électrons participant au transport du courant dans les premiers instants ; des ions provenant de l'eau, qui existe toujours comme impureté dans la craie, peuvent aussi être mis en cause.

D'autre part, m'_0 augmente avec le temps dans le semi-conducteur en service ; la circulation des charges peut devenir plus facile par modification structurale du semi-conducteur, et peut-être aussi que le nombre des électrons libres se trouve accru.

La diminution progressive de m'_∞ dans les mêmes conditions peut s'expliquer par une purification du semi-conducteur, si bien que m'_∞ représenterait finalement la mobilité des ions propres de la craie, mais dans un milieu où la concentration ionique et où le champ directeur réel se trouvent diminués par le passage du courant.

Seconde méthode. Maximum des courants d'inversion. — J. L. Eck (9) a déterminé les mobilités propres des ions de chaque signe, dans l'acétone et le nitrobenzène, en mesurant le temps θ au bout duquel se produit le maximum du courant d'inversion. θ serait le temps nécessaire pour que les charges formant la couche double à une électrode viennent à l'autre électrode. Il devient donc possible de mesurer la mobilité moyenne des ions de chaque signe en utilisant alternativement les courants d'inversion dans les sections anodiques et cathodiques.

Désignons par a et c les mobilités respectives des anions et des cations. Pour traverser une épaisseur l du semi-conducteur soumis au champ électrique E , un anion de mobilité a mettra le temps θ , tel que

$l = a.E.0$. Le temps 0 étant petit, on peut calculer le champ E en utilisant la tension V_0 appliquée aux électrodes distantes de l :

$$a = \frac{l}{E} \cdot \frac{1}{\theta} = \frac{l_2}{V_0} \cdot \frac{1}{\theta}.$$

Les valeurs ainsi calculées pour a et c deviennent de plus en plus petites avec le temps dans la craie soumise à l'action du courant ; c'est le phénomène observé précédemment pour m'_∞ ; ce fait renforce l'hypothèse d'une modification structurale progressive du semi-conducteur et de l'épuration électrique.

Voici par exemple, avec les mêmes unités, les résultats relatifs à l'échantillon n° 13, les mesures successives étant faites à un intervalle d'une semaine, sauf les dernières faites après deux semaines, le semi-conducteur étant maintenu sous tension.

	Inversion anodique a en $\mu/\text{sec.}$	Inversion cathodique c en $\mu/\text{sec.}$
I	6,25	2,8
II	4,3	0,76
III	0,3	0,3

Maximum du courant d'inversion cathodique. — L'accumulation de charges positives contre la cathode peut expliquer ce maximum. Les charges négatives CO_3^{--} , seules mobiles, libèrent de proche en proche des charges positives qui semblent se déplacer. c serait la mobilité caractérisant ce déplacement apparent. Le maximum est assez plat, les charges positives échelonnent leurs arrivées sur l'électrode opposée dans un temps relativement long.

Les premières valeurs de c sont un peu plus grandes que les premières valeurs de m'_1 relatives au début de l'inversion cathodique, ce qui est normal, la mesure de c précédant dans le temps celle de m'_1 , puisque les mobilités diminuent avec le temps.

Maximum du courant d'inversion anodique. — La concentration des charges redistribuées dans le compartiment anodique est plus importante que dans le cathodique, comme l'a montré la répartition des potentiels et en accord avec le fait que le courant anodique est, au début, plus important que le cathodique. Pour faible qu'elle soit, la chute de tension anodique existe ; on peut admettre que tous les ions CO_3^{--} ne se déchargent pas instantanément sur l'anode et que le maximum observé correspond au retour de ces charges sur l'autre électrode. Dans ces conditions, a serait la mobilité des ions CO_3^{--} . Mais les premières valeurs numériques de a , plus grandes que celles de m'_x données par la courbe de courant direct, suggèrent que les ions CO_3^{--} ne doivent pas être les seuls transporteurs de charges ; des électrons et aussi des ions OH^- provenant de l'humidité de la craie doivent participer

au transport du courant, ce qui expliquerait aussi que l'intensité soit plus grande pour le courant anodique que pour le cathodique.

Si ces impuretés et ces électrons sont progressivement éliminés comme transporteurs de charges, soit par épuration électrique, soit par fixation, les valeurs finales de α doivent alors représenter la mobilité propre des ions CO_3^{--} de la craie.

L'expérience montre qu'au début α est plus grand que c , puis leurs valeurs tendent progressivement vers une même limite (0,3 μ /sec. pour le dernier tableau). Ceci paraît bien confirmer que les valeurs finales de α représentent les mobilités propres des ions CO_3^{--} et qu'alors le déplacement apparent des charges positives s'opère à la même vitesse dans le semi-conducteur épuré ($\alpha \approx c$).

En résumé, une épuration électrique progressive du semi-conducteur sous l'action du courant paraît très probable, elle permet d'expliquer les modifications des courbes courant-temps par une altération de la structure primitive de la craie. De cette évolution du semi-conducteur résulte l'impossibilité de trouver une valeur unique et précise de la mobilité des ions CO_3^{--} , qui ne sont d'ailleurs pas seuls à transporter le courant. La somme des mobilités apparentes moyennes varie entre deux limites qui sont respectivement de l'ordre de 60 μ /sec. et 1 μ /sec. par V/cm. La limite finale, inférieure à un micron par seconde par V/cm, représente vraisemblablement la mobilité moyenne apparente de l'ion CO_3^{--} dans la craie.

CHAPITRE IV

Conséquences de la distribution des potentiels.

De cette distribution résultent deux conséquences importantes : un effet rectifiant et l'émission d'un rayonnement complexe.

Effet de soupape. — Un système possède « l'effet de soupape » ou un « pouvoir rectificateur » lorsqu'il se laisse traverser par le courant électrique plus facilement dans un sens que dans le sens opposé.

Nous avons déjà signalé l'anisotropie électrique de la craie, notamment en courant limite ; cependant, le rapport des intensités limites pour deux sens opposés est assez voisin de l'unité dans des mesures consécutives, et cette seule propriété ne saurait produire une rectification notable d'un courant alternatif.

Chute de tension cathodique. — Elle produit dans une couche très mince une barrière de potentiel ; on peut caractériser cette couche par une résistance de contact r et une capacité C .

Reprenons le schéma habituellement proposé pour les semi-conduc-

teurs (15), déjà utilisé par Déchène (5), en l'adaptant au cas de la craie qui ne présente une barrière de potentiel que du côté cathodique (fig. 19). En désignant par R la résistance propre du semi-conducteur, et en supposant constantes les grandeurs R , r , C , on trouve (5) pour l'impédance du semi-conducteur :

$$Z^2 = \frac{(R + r)^2 + R^2 C^2 r^2 \omega^2}{1 + C^2 r^2 \omega^2}.$$

Les remarques suivantes permettent d'utiliser le schéma 19 comme modèle de contact rectifiant d'après B. Serin (16).

Dans le cas du courant direct, c'est-à-dire de sens tel que l'électrode adjacente à la couche double soit cathode, la densité initiale du courant est de l'ordre de $0,5 \mu\text{A}$ et décroît avec le temps ; on peut dire que dans ce cas la résistance de contact r est grande et va en croissant ; l'impédance de la craie est alors sensiblement $Z \approx R + 1/C\omega$.

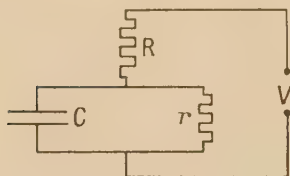


Fig. 19.

Pour le sens opposé, le courant d'inversion a une densité double ou triple de la précédente et considérablement plus grande que le courant limite direct ; de plus il croît rapidement vers un maximum ; la résistance de contact r , plus petite que dans le cas précédent, est de plus décroissante ; si on la considère comme très petite, l'impédance du semi-conducteur devient : $Z = R$.

Dans ces conditions, l'effet rectifiant apparaît clairement. On peut évidemment l'accroître en faisant intervenir l'anisotropie électrique de la craie par une orientation convenable entre les électrodes.

Expériences. — Les électrodes sont deux lames de nickel identiques. Pour créer la dissymétrie nécessaire à l'effet rectifiant, le dispositif est préalablement soumis à une tension continue de 300 volts qui crée un courant de valeur initiale $33 \mu\text{A}$ et qui atteint sa valeur limite $2,1 \mu\text{A}$ en 4 heures.

La craie est alors soumise à une tension alternative de 300 volts, 50 périodes. Le galvanomètre décèle un courant continu, de sens inverse du courant polarisant précédent et d'intensité $0,33 \mu\text{A}$, soit 16/100 du courant limite précédent.

L'effet valve existe bien, mais l'intensité du courant redressé diminue avec le temps en raison de la diffusion des charges qui formaient la barrière de potentiel cathodique. Après 20 minutes, l'intensité du courant redressé a diminué de moitié. Cependant, l'effet rectifiant ne disparaît pas complètement : des échantillons donnent encore un très faible courant redressé après plusieurs mois de repos.

Si on place en redresseur sur le circuit alternatif un parallélépipède

de craie n'ayant jamais subi l'action d'un courant, suivant la paire de faces au contact des électrodes, l'effet rectifiant est nul ou bien très faible ; c'est l'anisotropie électrique qui peut être mise en cause.

Etude à l'oscillographe cathodique. — La figure 20a reproduit les oscillogrammes des variations de la tension aux bornes d'une résistance de 20000 ohms. L'oscillogramme I est celui d'un courant alternatif de fréquence 50, fourni sous 300 volts par le secondaire d'un transformateur. On observe la symétrie des deux alternances du courant d'alimentation.

En intercalant dans le circuit précédent la craie polarisée, on obtient l'oscillogramme II, avec une plus grande amplification. Dans ce dernier la symétrie n'est pas conservée, la déformation est nette au voisinage

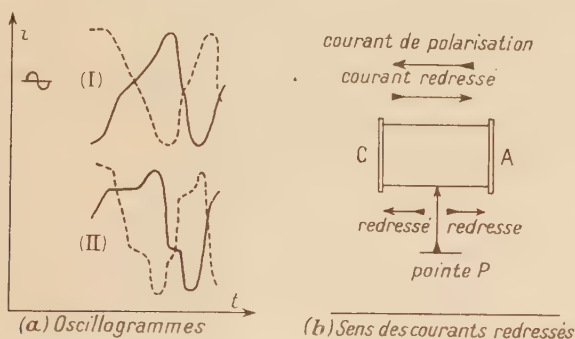


Fig. 20.

des maximums de tension. Cette altération s'atténue avec le temps, à mesure que s'efface l'effet rectifiant.

Emploi d'électrodes dissymétriques. — On fait circuler le courant entre une électrode et une pointe P au contact de la craie (fig. 20b). Lorsque l'on a créé la barrière cathodique de potentiel, l'expérience décelé un faible courant redressé entre pointe-anode et un plus faible encore entre pointe-cathode. Cet écart doit être un effet de la barrière de potentiel cathodique. Dans les deux cas, c'est lorsque la pointe est au potentiel le plus élevé que la résistance du semi-conducteur est moindre (fig. 20b).

Lorsque le courant redressé cathode-anode est de $0,33 \mu\text{A}$ sous la tension alternative de 300 volts, il est dans les mêmes conditions de l'ordre de $0,01 \mu\text{A}$ entre pointe-cathode et de $0,02 \mu\text{A}$ entre pointe-anode.

Une craie non préalablement polarisée donne aussi un courant redressé entre pointe et plaque.

En résumé, les conditions de dissymétrie étant réalisées, soit par la

forme des électrodes, soit par polarisation de la craie, l'expérience met en évidence l'effet de soupape.

Emission d'un rayonnement. — L'importante chute de potentiel cathodique dans la craie laisse prévoir d'après les travaux de M. G. Reboul (2) l'émission d'un rayonnement ionisant l'air au voisinage de la cathode constituée par une grille.

Dans des essais préliminaires, la craie est placée dans une boîte d'ébonite dont le fond est une fine grille de laiton qui sert de cathode ; l'anode est une lame de laiton appliquée contre le semi-conducteur par une tige filetée en ébonite. La cathode est mise en face du plateau d'un électroscope préalablement chargé. Le semi-conducteur étant traversé par le courant électrique, l'électroscope se décharge avec une vitesse très rapidement croissante quand la distance cathode-plateau diminue. La grande influence de la distance précédente sur la décharge de l'électroscope fait penser qu'à l'action ionisante du rayonnement très absorbable émis doit s'ajouter l'action de particules chargées qui seraient émises à travers la grille cathodique.

Mesures électrométriques. Dispositif expérimental. — Schéma fig. 21.

Dans la chambre d'ionisation l'électrode collectrice E à anneau de

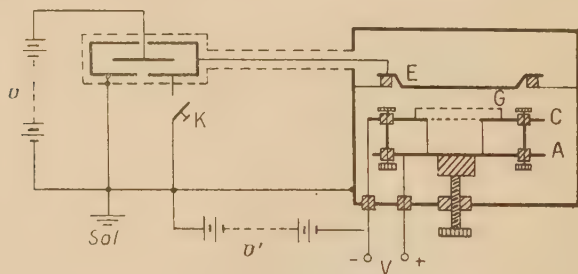


Fig. 21

garde est isolée par trois cales d'ambre ; elle est reliée à l'une des paires de quadrants d'un électromètre à long fil, Ch. Beaudoin. La connexion est courte et protégée électrostatiquement.

Le plateau A (anode) est isolé de la chambre d'ionisation par un bloc d'ébonite solidaire d'une vis millimétrique qui permet des déplacements verticaux ; ce plateau supporte la craie et sert d'anode. La cathode est une grille très fine en laiton soudée à un cadre de même nature qui porte des bouchons d'ébonite traversés par des tiges filetées permettant le serrage de la craie entre ses électrodes. Le champ extracteur entre la cathode C et le fond supérieur de la chambre d'ionisation est établi par une batterie d'accumulateurs de tension v' , ordinairement de

± 80 volts. Pour certaines mesures on peut placer une grille supplémentaire G, reliée métalliquement à la cathode, à une distance connue de celle-ci.

Sont au sol les parois en laiton de la chambre d'ionisation et la seconde paire de quadrants de l'électromètre dont l'aiguille est maintenue au potentiel ± 80 volts par la batterie v : La première paire de quadrants, reliée à l'électrode collectrice E, est aussi au sol en dehors des mesures, on peut l'isoler pendant les mesures grâce à l'interrupteur K commandé à distance par un électro-aimant.

L'intensité du courant reçu par l'électrode collectrice est mesurée par la vitesse de déplacement du spot sur une échelle placée à 2 m. du miroir concave solidaire de l'aiguille. L'expérience montre que le mouvement du spot est uniforme au cours des mesures pour des tensions V inférieures à un millier de volts. Une déviation de 1 mm. du spot correspond à $1,4 \cdot 10^{-3}$ coulombs.

Les électrodes placées dans la chambre d'ionisation et portées à des potentiels variés réagissent par influence. Lorsque l'aiguille est à ± 80 volts et pour un champ extracteur créé par une tension de ∓ 80 volts, le spot a une position d'équilibre stable pour toute tension V appliquée à la craie, jusqu'à 3000 volts, limite de mes vérifications.

Etude du rayonnement total. — Aucun écran n'est interposé entre la grille cathode C et l'électrode collectrice E. L'émission de la cathode est constituée d'un rayonnement et de particules chargées (4). L'air ionisé laisse passer un courant de C vers E, les charges transportées étant positives ou négatives suivant le sens du champ extracteur. L'intensité de ce courant dépend, à la fois, de la valeur du champ extracteur et de l'intensité du courant qui traverse le semi-conducteur, en accord avec les conclusions de Déchène (7).

Intensité du rayonnement total en fonction du champ extracteur. — Le courant qui traverse le semi-conducteur est constant; c'est le courant limite créé par une tension de 880 volts aux électrodes.

L'intensité du courant d'ionisation est mesurée en unités arbitraires (u. a.) correspondant au nombre de millimètres parcourus par le spot en une seconde. Les résultats obtenus sont résumés par la figure 22. La

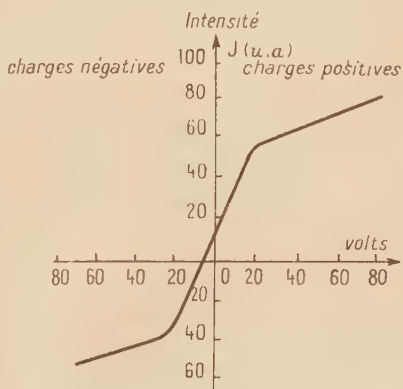


Fig. 22.

courbe ne présente pas de palier, il n'apparaît donc pas de courant de saturation.

L'ionisation de l'air par le rayonnement proprement dit doit engendrer autant de charges négatives que de positives. On voit que le courant fourni par les charges positives est plus important que celui donné par les charges négatives pour une même valeur absolue de la tension d'extraction ; lorsque cette tension est nulle, il y a émission de charges positives. Il est possible qu'en réalité la charge positive de la couche double cathodique puisse attirer à travers la grille des charges négatives extérieures créées dans son voisinage immédiat, d'où excès statistique des charges positives libres.

Intensité du rayonnement total en fonction de la tension appliquée au semi-conducteur. — La tension du champ extracteur est constante (80 volts), on fait croître la tension V entre les électrodes A et C

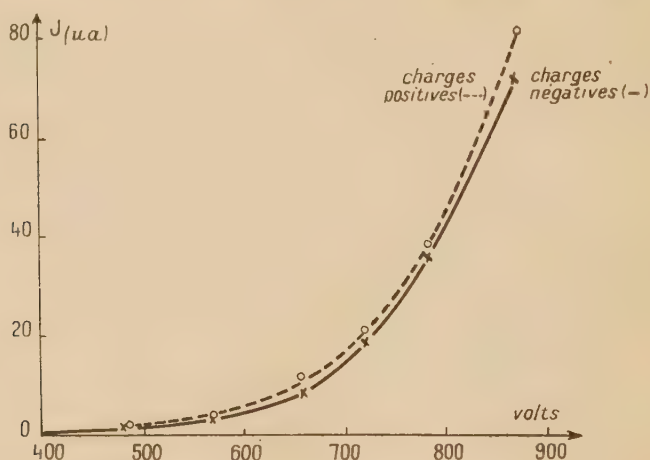


Fig. 23.

de la craie. Le courant reçu par l'électrode collectrice est mesuré avec la même unité arbitraire que précédemment. La figure 23 montre que pour des tensions V inférieures à 400 volts le courant reçu par l'électromètre n'est pas mesurable (seuil). C'est au voisinage de cette tension que commence l'émission du rayonnement qui reste faible jusqu'à une tension de 600 volts, puis croît très rapidement avec la tension V appliquée à la craie. Si on rapproche ce résultat de la courbe intensité-tension dans le semi-conducteur (fig. 6), on voit que l'émission du rayonnement apparaît pour une tension de 300 à 400 volts qui correspond à la concavité de la courbe $i = f(V)$ à partir de laquelle l'intensité devient une fonction rapidement croissante de la tension ; une partie de l'éner-

gie électrique supplémentaire ainsi absorbée peut être transformée en énergie rayonnante. Le seuil de l'émission du rayonnement est donc lié à l'accroissement d'intensité du courant électrique qui se produit vers 300 à 400 volts dans le semi-conducteur.

La figure 23 nous montre encore que le courant dû aux charges positives (trait pointillé), est toujours plus important que celui créé par le déplacement des charges négatives (trait plein) dans les mêmes conditions expérimentales.

Variation de l'intensité du rayonnement total avec le temps. — J'utilise une cellule neuve, le champ extracteur est constant (cathode à + 80 volts), l'aiguille (— 80 volts) recueille les charges positives ; la tension V entre les électrodes est 560 volts.

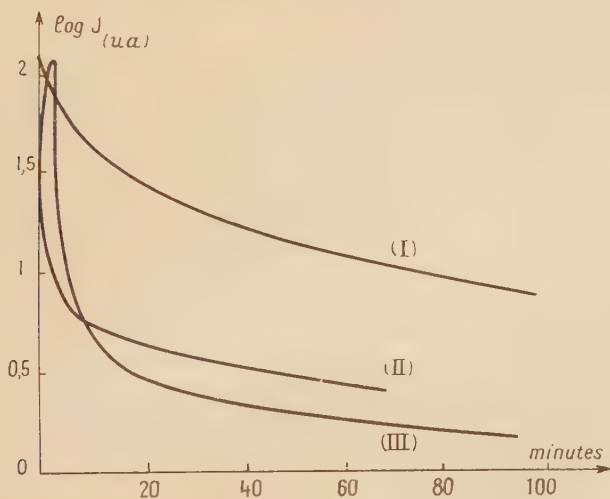


Fig. 24.

En désignant par j l'intensité du courant reçu par l'électromètre, la courbe 1 de la figure 24 représente les variations de $\log j$ en fonction du temps ($j_0 = 125$ u. a. ; $j_\infty = 1,3$ u. a. en 20 heures). Cette courbe a les mêmes caractéristiques que les courbes courant-temps dans le semi-conducteur (fig. 4). Cette remarque fait ressortir la proportionnalité entre i et j déjà signalée par Déchène (4).

Influence d'une interruption de courant. — L'intensité de l'émission ayant atteint en 20 heures la valeur $j_\infty = 1,3$ u. a., après 1 heure d'interruption, l'intensité est $j' = 2,57$ u. a. et décroît beaucoup plus rapidement que dans la première mesure, atteignant $j = 1,6$ u. a. en 10 minutes.

Après une longue interruption de 5 jours, la tension de 560 volts est appliquée à nouveau aux électrodes de la craie. On obtient alors la courbe II (fig. 24). L'intensité initiale d'émission est alors $j'_0 = 20$ u. a., bien inférieure à j_0 de la première expérience. On remarque aussi que pendant les 10 premières minutes la pente de la courbe II est plus forte que celle de la courbe I et que cette dernière a une concavité moins accusée que la courbe II. Si on les compare aux courbes correspondantes courant-temps (fig. 4, courbes II et III), on remarque l'analogie des courbures, ce qui confirme la relation entre l'intensité i du courant et l'intensité j du rayonnement.

Effet d'une inversion. — Rappelons que la cathode seule donne lieu à l'émission d'un rayonnement. Après l'inversion, nous étudierons successivement le rayonnement résiduel de la nouvelle anode puis celui émis par la nouvelle cathode.

1) *Anode.* — Dès le début de l'inversion sous 560 volts, les charges positives donnent une intensité $j_0 = 10$ u. a., mais cette émission décroît très rapidement et disparaît complètement en 5 minutes, vraisemblablement lorsque la chute de tension au voisinage de l'électrode a disparu, ce qui implique une corrélation entre les deux phénomènes.

En effet, en régime normal il n'y a pas de chute de tension anodique ni de rayonnement; celui qui apparaît en début d'inversion doit donc être attribué au résidu de la chute de tension établie dans le régime antérieur et qui disparaît progressivement quand l'électrode devient anode. Cette chute ayant disparu il n'y a plus de rayonnement; une nouvelle mesure faite 10 minutes plus tard en montre bien l'inexistence.

2) *Cathode.* — Le régime limite étant à nouveau établi, une autre inversion sous 560 volts restitue l'électrode grille comme cathode. L'intensité initiale du rayonnement est déjà $j_0 = 71$ u. a., elle atteint en 1 minute le maximum $j_m = 125$ u. a., décroît rapidement pendant une vingtaine de minutes, puis moins vite (courbe III, fig. 24). A rapprocher de la courbe II, fig. 5.

Longueur d'onde du rayonnement. — *Principe.* — J'ai utilisé une méthode d'absorption par le celluloid. Soit μ le coefficient d'absorption du celluloid pour une radiation donnée, l'épaisseur traversée étant d , le faisceau incident d'intensité J_0 donne un faisceau transmis d'intensité J :

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d}.$$

Si m est la masse par unité de surface du celluloid de densité ρ , l'épaisseur est $d = m/\rho$ d'où la valeur du coefficient d'absorption massique du celluloid :

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{1}{m} \text{Log} \frac{J_0}{J} = \frac{2,3}{m} \log \frac{J_0}{J}.$$

F. Holweck (17) a déterminé les coefficients d'absorption massique du celluloïd pour une région spectrale s'étendant des rayons X mous à l'ultra-violet de Schumann. La détermination du rapport J_0/J permet donc, inversement, d'utiliser la courbe d'Holweck à la détermination de la longueur d'onde moyenne du rayonnement émis par la cathode.

Préparation des écrans de celluloïd. — Holweck préparait les siens en évaporant sur le mercure une solution éthérée de celluloïd. J'ai employé le procédé indiqué par F. Perrier (18); sur une lame de verre très propre et bien horizontale j'ai répandu uniformément un volume connu (5.4 cm^3) d'une solution de 0.5 g. de celluloïd dans 100 g. d'un solvant constitué par un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique et d'éther. Après évaporation du solvant, cette pellicule est séparée de son support de verre par immersion dans l'eau, puis est recueillie sur une grille support en laiton. Après séchage l'écran présente les couleurs des lames minces en larges plages jaune paille. Ces écrans ont une épaisseur uniforme, leur surface utile atteint 25 à 30 cm^2 , ils ont pour masse spécifique superficielle $m = 0.00027 \text{ g./cm}^2$.

Dispositif expérimental (voir fig. 21). — La grille porte-écran G est à distance fixe (1 mm.) au-dessus de la cathode rayonnante C; les deux sont reliées métalliquement. Entre l'anode A et la cathode C qui enserrent la craie sont appliquées des tensions V variables et connues; le champ extracteur est créé par une tension fixe de 70 volts entre la cathode C et les parois de la chambre d'ionisation au sol.

Si l'anode, à l'intérieur de la chambre d'ionisation, est portée à un potentiel positif elle tend à dériver vers elle une partie des charges négatives engendrées par le rayonnement et qui devraient atteindre l'électrode collectrice de mesures; il en résulte que le courant dû aux charges négatives est systématiquement trop faible et cela d'autant plus que la tension V est plus grande. L'expérience montre en effet que le courant dû aux charges négatives est plus faible que celui des charges positives dans les mêmes conditions (cf. fig. 23). Si l'électrode collectrice reçoit les charges positives, cette cause d'erreurs disparaît; c'est dans ces dernières conditions que j'ai mesuré les intensités des rayonnements incident et transmis. Seules interviennent les valeurs du rapport J_0/J , il suffit donc de faire les mesures en unités arbitraires (u. a.).

La grille qui supporte l'écran de celluloïd a un double rôle: d'une part, c'est un support matériel pour l'écran fragile, d'autre part, c'est un conducteur relié à la cathode qui évite l'accumulation de charges statiques dans le celluloïd.

Mesures et corrections. — Pour mesurer l'intensité transmise J, l'écran est en G au-dessus de la cathode; pour tenir compte de l'absorption par la grille support d'écran, il faut mesurer l'intensité du rayonnement incident J_0 en plaçant en G, à la même distance de la cathode, une grille identique au support mais sans écran.

Cependant, surtout pour les tensions V élevées entre A et C, une ioni-

sation spontanée se produit dans la chambre. Je détermine l'intensité du courant qui en résulte en plaçant en G, à la place de la grille, une lame de plomb reliée à la cathode et qui absorbe tout le rayonnement. L'intensité résiduelle ainsi déterminée se retranche évidemment des valeurs brutes de J et J_0 pour en donner les valeurs correctes. Cette correction a une importance croissante avec la tension V appliquée entre A et C.

Dès que les tensions V précédentes atteignent 2 000 volts, le rayonnement incident devient si intense, ainsi que l'intensité du courant qu'il engendre, qu'il devient impossible de mesurer directement ce dernier en raison de la trop grande vitesse de déplacement du spot. Pour obvier

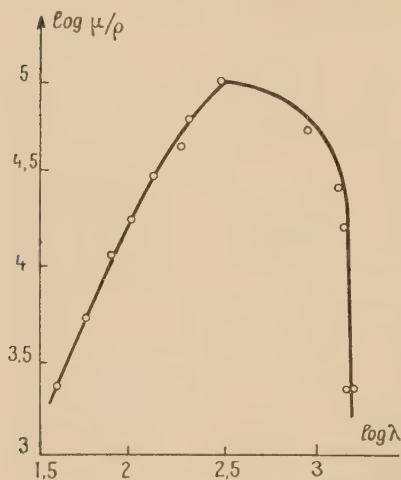


Fig. 25.

à cet inconvénient j'ai placé une grille supplémentaire entre G et C; elle absorbe du rayonnement incident une proportion fixe que j'ai déterminée une fois pour toutes; il suffit alors de mesurer le courant d'ionisation produit par la fraction transmise du rayonnement. J'ai déterminé le rapport de la fraction transmise à l'intensité du rayonnement incident total pour la tension $V = 1890$ volts; l'intensité nette du courant créé, par le rayonnement total était $J_0 = 178,9$ u. a. et l'intensité réduite après interposition de la grille supplémentaire était $J'_0 = 11,1$ u. a., d'où le rapport de réduction $178,9 : 11,1 = 16,1$. J'ai admis que ce rapport est une constante de l'appareil pourvu que la grille G et la grille supplémentaire conservent leurs positions respectives. De la mesure du courant réduit J'_0 j'ai pu ainsi déduire l'intensité du courant J_0 correspondant au rayonnement incident total pour les tensions supérieures à 2 000 volts.

Résultats. — Les différences de potentiel V , fournies par des batteries d'accumulateurs, s'étendent de 480 volts (seuil du rayonnement) à près de 4 000 volts, valeur voisine de la tension limite d'isolement des bagues d'ébonite qui isolent les électrodes A et C de leurs boulons de serrage.

Tous les écrans utilisés ont même masse superficielle m , telle que $2,3/m = 9\ 200$, d'où pour le coefficient d'absorption massique :

$$\frac{\mu}{\rho} = 9\ 200 \frac{\log J_0}{J}.$$

Les valeurs numériques trouvées pour $\log \mu/\rho$ sont voisines de 4 et permettent l'emploi de la courbe d'Holweck.

Pourtant, une difficulté apparaît du fait que cette courbe a deux branches, ce qui donne deux valeurs de λ pour une seule de μ/ρ . Ces valeurs sont respectivement de l'ordre de 100 Å et de 1500 Å. Ces dernières radiations appartiennent à la région de Schumann; elles sont particulièrement absorbables et nous ne pouvons admettre qu'elles se propagent dans la chambre d'ionisation sous la pression atmosphérique, ce qui lève l'ambiguïté. Les radiations émises ont des longueurs d'onde de l'ordre de 100 Å.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant; dans la première partie les valeurs de J_0 résultent de mesures directes, tandis que dans la seconde partie les valeurs de J_0 sont déduites de mesures faites avec un rayonnement réduit par la grille supplémentaire, suivant le processus indiqué.

V volts	J u. a.	J_0 u. a.	J_0/J	μ/ρ	$\log \mu/\rho$	$\log \lambda$	λ Å
480	0,67	0,7	1,05	164	2,21		
960	2	65,3	32,6	13 900	4,14	1,94	87
1 430	2,76	97,5	36,3	14 300	4,16	1,96	91
1 890	4,28	152	36	14 300	4,16	1,96	91
1 890	4,86	179	36,8	14 400	4,16	1,96	91
2 360	4,9	305	62	16 500	4,22	1,98	96
2 840	5,2	440	84	17 700	4,24	2	100
3 290	5,7	530	93	18 100	4,25	2	100
3 750	6,9	640	93	18 100	4,25	2	100

Les intensités des rayonnements incident et transmis, caractérisés par J_0 et J , sont des fonctions croissantes de la tension V . Leur rapport J_0/J , d'abord croissant avec V tend vers une limite voisine de 90 lorsque la tension appliquée dépasse 3 000 volts environ; il en résulte que la longueur d'onde moyenne des radiations émises par la cathode tend vers un maximum de l'ordre de 100 Å lorsque la tension appliquée au semi-conducteur s'élève.

Discussion. — Les valeurs de ce tableau ne représentent qu'un ordre de grandeur pour trois raisons :

1° Le rayonnement émis est complexe, les valeurs obtenues ne représentent qu'une moyenne.

2° Les mesures sont difficiles en raison des variations de l'intensité du rayonnement avec le temps. Pour rendre comparables les valeurs de J_0 et J , chaque mesure de J avec écran de celluloid a été encadrée par deux mesures de J_0 sans écran, l'une avant, l'autre après; la valeur donnée à J_0 est la moyenne de ces deux mesures. J'ai fait deux

séries de mesures, l'une par tensions V croissantes, l'autre par valeurs décroissantes ; pour chaque valeur de V , celles de J et aussi de J_0 diffèrent un peu, mais leur rapport J_0/J conserve dans ces conditions la même valeur aux erreurs d'expériences près.

3^o La courbe d'Holweck est construite en coordonnées logarithmiques ; la portion qui nous intéresse est pratiquement un segment de droite à coefficient angulaire élevé, qui, pour des valeurs voisines de $\log \mu/\rho$, donne pratiquement pour les longueurs d'onde une même valeur de λ .

En conclusion, les radiations émises par la cathode ont une longueur d'onde moyenne de l'ordre de 100 Å, même pour des tensions élevées. M. G. Reboul (1) puis G. Déchène (4) avaient déjà observé que les cellules semi-conductrices ne permettaient pas d'obtenir des rayons X ordinaires.

Action photographique du rayonnement. — Le rayonnement produit par la cathode peut-il impressionner la plaque photographique ? La cathode étant une grille fine que le rayonnement peut franchir, nous avons fait les expériences suivantes.

Photographie directe. — La tension entre les électrodes étant 900 volts, la plaque nue est appliquée directement contre la cathode par sa couche sensible. Des poses de durées décroissantes de 15 heures, 5 heures, puis 1 heure, ont pratiquement donné le même résultat. Sur les épreuves les mailles de la grille apparaissent très grossies ; les fils de la grille jouent le rôle d'écran, leur projection se détache en blanc sur le négatif. Dans la partie centrale du cliché, le contact grille-craie est médiocre et la plaque n'est pas impressionnée.

Si l'on intercale entre la cathode et la couche sensible une étroite bande de cellophane, la présence de cette dernière n'apparaît pas sur le cliché. Les radiations actives ont donc traversé la cellophane sans subir d'absorption appréciable ; or, la même feuille de cellophane est opaque aux radiations étudiées précédemment à la chambre d'ionisation.

Dans ces conditions, la plaque photographique a dû être impressionnée par des radiations visibles produites par des effluves ou de petites étincelles qui prennent naissance entre le semi-conducteur et les fils de la grille. L'existence de ce phénomène électrique peut être confirmée par un échauffement localisé à la cathode et par l'odeur caractéristique d'ozone qui s'en échappe.

La chute de tension cathodique, produisant un champ électrique intense, peut être simultanément à l'origine de ces radiations visibles et des radiations ionisantes étudiées à la chambre d'ionisation. G. Déchène (7) ayant vérifié que les décharges électriques à haute tension dans l'air sont accompagnées de radiations ionisantes, écrit : « Les rayons ionisants émis par les effluves ont des coefficients d'ab-

sorption par l'air voisins de ceux qu'on mesure pour le rayonnement des cellules semi-conductrices ; lorsque le fonctionnement d'une cellule est accompagné d'une effluve lumineuse, il est vraisemblable, que les radiations ionisantes émises sont, au moins en partie, des rayons de décharge ».

Photographie avec écran de papier noir. — Pour protéger la plaque contre l'action directe des effluves lumineuses on peut l'envelopper dans un papier noir comme l'a déjà fait M. G. Reboul (2). Avec des papiers d'origines diverses, j'ai toujours obtenu des résultats identiques. Dans ces expériences, la différence de potentiel entre les électrodes est 1 800 volts pour que le rayonnement soit assez intense ; les poses ont duré 5 heures.

Parmi les photographies faites avec des caches divers, deux épreuves positives sont représentées par la figure 26. Sur la bande horizontale au milieu de la figure servant de légende, la plaque est schématisée par un large trait blanc, le papier noir de protection par un trait ponctué, la cellophane par un trait blanc continu et enfin l'aluminium par un trait blanc enlevé.

La première gravure qui représente une croix a été obtenue en plaçant trois épaisseurs de papier noir entre la plaque et la cathode. Le cache est formé d'une bande de cellophane constituant la petite branche de la croix et d'une bande plus étroite d'aluminium formant la grande branche. L'épaisseur de la cellophane (0,02 mm.) est double de celle de l'aluminium (0,01 mm.). Sous l'aluminium, l'impression photographique paraît moins intense que sous la cellophane. Cette dernière est directement au contact de la face sensible de la plaque, tandis que l'aluminium ne touche la partie sensible qu'en dehors du croisement sur la cellophane. Une observation plus attentive permet de voir deux traits bordant la cellophane par-dessous la bande d'aluminium, dans la fissure créée par

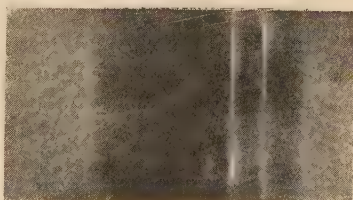
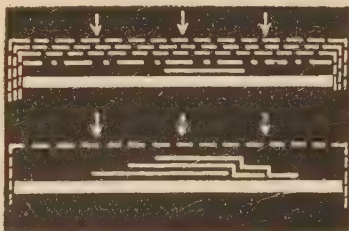
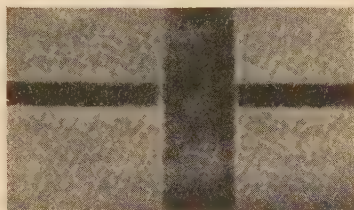


Fig. 26.

la dénivellation entre les deux. La plaque a donc été impressionnée sous l'aluminium, le long de la ligne où le contact aluminium-couche sensible n'était pas assuré. Il semble même que ce trait observé sous l'aluminium se prolonge sur toute la frontière de la cellophane, comme si une irradiation en bordure immédiate de celle-ci était venue impressionner la plaque.

Pour rechercher l'absorption par la cellophane, j'ai disposé entre la couche sensible de la plaque et le papier noir de protection trois bandes identiques de cellophane décalées latéralement « en escalier » ; la partie inférieure de la figure 26 reproduit un positif ainsi obtenu avec une seule épaisseur de papier noir où se sont produits des trous donnant des taches blanches sur le cliché (fig. 26). Sous la partie gauche du cache dont l'épaisseur est variable, la teinte reste uniforme ; l'épaisseur n'intervient donc pas, il ne saurait être question d'absorption au sens optique du mot. Mais par contre, sous la partie droite du cache on voit sur le positif deux lignes blanches qui marquent les étroites fissures entre la plaque et les feuilles supérieures de cellophane. Suivant ces droites, il y a eu encore impression photographique, sous la cellophane cette fois. On remarque aussi que la frontière du cache de cellophane est encore soulignée d'un trait blanc.

Comment interpréter ces résultats ? — Il paraît peu vraisemblable qu'un rayonnement aussi absorbable que celui étudié à la chambre d'ionisation puisse traverser le papier noir, surtout en triple épaisseur. La plaque photographique ne doit pas être impressionnée directement par le rayonnement.

L'expérience a montré (Isag, Bulinkin : *Phil. Mag.*, 1931) qu'il se produit dans le voisinage de la cellule des gaz exerçant une action sur la plaque photographique. M. G. Reboul a montré que ces gaz peuvent être amenés assez loin de la cellule et qu'ils continuent à impressionner la plaque. La diffusion de ces gaz permet d'expliquer les apparences photographiques indiquées plus haut.

Remarque. — Cette existence de gaz radioactifs, produits au voisinage de la cellule explique le fait signalé par M. G. Reboul et que j'ai pu reproduire avec la craie, à savoir que le papier qui vient de subir l'action du rayonnement ionisant conserve pendant plusieurs jours la curieuse propriété d'impressionner seule la plaque photographique en donnant, en plus pâle, et avec les mêmes caches, des clichés analogues à ceux décrits précédemment.

Ceci explique le fait suivant qui m'a surpris au début de cette étude photographique : j'utilisais plusieurs fois de suite le même papier noir pour envelopper des clichés successifs, tandis que le premier était normal avec une pose de 7 heures, les suivants avaient avec la même pose les caractères de l'inversion photographique. Les gaz radioactifs ou l'effet du rayonnement étant adsorbés par le papier peuvent expliquer cet apparent excès de pose.

CONCLUSION

Polarisation permanente. — La craie provenant d'une carrière peu profonde a une polarisation permanente, mise en évidence par un courant spontané et imputable à des impuretés (oxydes d'azote) de répartition hétérogène, qui auraient été amenées dans la roche par les eaux d'infiltration.

La craie extraite d'une carrière profonde, à l'abri des souillures des eaux superficielles, n'a pas cette polarisation ; sa résistivité électrique est environ mille fois plus grande que celle de la précédente ; elle est plus pure et constitue un semi-conducteur normal.

Variations de l'intensité du courant. — La craie « pure » donne la courbe typique des semi-conducteurs représentant les variations de l'intensité du courant en fonction du temps, pourvu que le champ électrique appliqué soit suffisant (une dizaine de volts par centimètre au moins).

Le courant limite étant atteint, si on établit un courant d'inversion, il présente en général un maximum qui se produit au bout d'un temps très court, de l'ordre de quelques secondes, puis l'intensité décroît de façon analogue à celle du courant direct. Le maximum du courant d'inversion dans le compartiment cathodique est plus aplati que celui de l'anodique, et l'intensité du courant maximum est plus grande dans le second cas que dans le premier.

L'intensité du courant limite n'est pas rigoureusement constante, elle continue à décroître très lentement avec le temps, exprimé en semaines par exemple.

L'intensité est aussi une fonction croissante de la différence de potentiel ; il y a d'abord proportionnalité approximative entre ces deux grandeurs jusqu'à des tensions de l'ordre de 400 volts, puis l'intensité croît beaucoup plus vite que la tension.

Enfin, si l'air atmosphérique devient plus humide, la craie devient plus conductrice, sa variation de conductibilité paraissant en retard sur la variation de l'état hygroscopique de l'air.

Répartition des potentiels. — Tandis qu'à l'anode il n'y a pas de chute de potentiel appréciable, celle de la cathode peut dépasser en courant limite 90 o/o de la tension appliquée. La diminution de l'intensité du courant avec le temps est corrélative à l'accroissement de la chute de tension cathodique.

Les observations faites, en cloisonnant la craie en trois sections, anodique, médiane et cathodique par des électrodes intermédiaires, conduisent à admettre que le courant est transporté par les ions CO_3^{--} . La craie, conglomérat de microcristaux, se range parmi les semi-conducteurs

électrolytiques à réseau ionique dans lesquels le courant est transporté par des ions tous de même signe (CO_3^{--}).

Mobilité des ions. — La théorie de J. L. Eck (9) et celle de A. Gemant (13), partant d'hypothèses différentes, conduisent pratiquement à des relations équivalentes pour le calcul de la somme des mobilités ioniques moyennes au début du passage du courant. La substitution de la relation des conductibilités à celle des intensités permet de déterminer les mobilités ioniques pendant toute la durée du passage du courant. La somme des mobilités initiales, très grande, atteint 60 à 80 microns par seconde dans un champ d'un volt par centimètre, ce qui fait présumer que des électrons et des ions rapides (OH^- et H^+) doivent participer au transport du courant pendant les premiers instants. Cette mobilité décroît en effet très rapidement, ces transporteurs rapides de charge devant s'éliminer progressivement, ce qui réalise une épuration du semi-conducteur. Il en résulte aussi une évolution structurale de la craie qui rend impossible une détermination unique et précise de la mobilité des ions CO_3^{--} .

Les valeurs moyennes de la somme des mobilités apparentes décroissent d'un maximum initial m'_0 , de l'ordre de 60 microns par seconde, à une valeur finale de m'_∞ , sensiblement constante, de l'ordre d'un micron par seconde. L'intervalle entre ces deux limites s'accroît lentement d'une mesure à la suivante pour un même échantillon. La limite finale, inférieure à un micron par seconde et par volt-centimètre, doit être la mobilité moyenne apparente des ions propres de la craie.

Effet de soupape. — Un pouvoir rectifiant notable apparaît entre électrodes symétriques lorsque la craie a été préalablement soumise à l'action d'un courant continu qui crée à la cathode une barrière de potentiel. Le courant redressé est de sens inverse à celui du courant continu de formation ; mais cet effet redresseur s'efface progressivement avec le temps par suite de la diffusion des ions qui abaisse la barrière de potentiel.

On obtient aussi un redressement stable, mais très faible avec une craie naturelle, en utilisant des électrodes dissymétriques. Entre plaque et pointe par exemple, la résistance de la craie est la moins grande quand la pointe est au potentiel le plus élevé.

Emission d'un rayonnement. — Lorsque la cathode est constituée par une grille, elle émet dans son voisinage un rayonnement très absorbable par l'air ; ce rayonnement est complexe et son intensité totale croît avec l'intensité du courant électrique qui traverse la craie.

Son émission présente un seuil vers 400 volts, puis l'intensité du rayonnement devient une fonction très rapidement croissante de la tension appliquée à la craie, jusque vers 4 000 volts, limite de mes mesures. Ce rayonnement est lié à l'existence de la chute de potentiel cathodique ; il croît avec elle et disparaît en même temps qu'elle.

L'absorption de ce rayonnement par des lames minces de celluloid

permet, en utilisant la courbe expérimentale d'Holweck (17), de situer dans le domaine des rayons X très mous les radiations émises ; leur longueur d'onde moyenne est de l'ordre d'une centaine d'angströms.

Ce rayonnement, très absorbable, ne saurait traverser le papier noir qui enveloppe une plaque photographique placée contre la cathode émettrice ; dans ces conditions cependant la plaque est impressionnée. Les caractères particuliers des photographies obtenues, notamment avec des caches de cellophane, font penser que ce voile photographique doit être attribué à des gaz radioactivés qui prennent naissance au voisinage de la cathode émettrice.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. REBOUL. — *C. R.*, 1920, 1 502 ; *C. R.*, 1921, 210, 1 162 ; *Journal de Phys.*, 1922, 3, 20 et 341 ; *Journal de Phys.*, 7, 1926, 275.
- (2) G. REBOUL. — *Journal de Phys.*, 1931, 2, 86.
- (3) E. BODIN. — *Thèse Paris*, 1926.
- (4) G. DÉCHÈNE. — *Thèse Paris*, 1934 ; *C. R.*, 1934, 266.
- (5) G. DÉCHÈNE. — *Journal de Phys.*, 1939, 10, 124 et 195.
- (6) G. JAFFÉ. — *Ann. der Phys.*, 1933, H. 2 et 3.
- (7) G. DÉCHÈNE. — *Journal de Phys.*, 1936, 7, 533.
- (8) LAFOND. — *Thèse Montpellier*, 1930.
- (9) J. L. ECK. — *Thèse Montpellier*, 1944.
- (10) A. F. JOFFÉ. — *Conductibilité électrique des isolants et des conducteurs* (Actualités Hermann n° 87).
- (11) E. DARMOIS. — *Leçons sur la conductibilité des électrolytes*, 1927-1928, Vuibert éd.
- (12) A. F. JOFFÉ. — *Semi-conducteurs électroniques* (Actualités Hermann n° 201).
- (13) A. GEMANT. — *Physical Review*, 1940, 58, 904.
- (14) X... — *Revue Pétrolifère*, 1935, n° 660, 1 573 (numéro résumant les travaux du groupe Schlumberger).
- (15) SCHOTTKY et DEUTSCHMANN. — *Physik. Zeit.*, 1929, 30, 839.
- (16) B. SERIN. — *Physical Review*, 1946, 69, 357.
- (17) F. HOLWECK. — *De la lumière aux rayons X* (Conférence. Rapport à la Société française de Physique, 68).
- (18) F. PERRIER. — *Thèse Paris*, 1939.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Ozone.

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 3 juin 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MATHIAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 4 juin 1949.

Le Recteur de l'Académie,

P. GUILLON.

